

Reaktionen unter räumlicher Beschränkung

Charakterisierung von in Faujasit-Einkristallen
immobilisierten Ni(II)- und Co(II)-Chelaten

von

Harald Diegruber

Diss. Bremen, 1985.

Reaktionen unter räumlicher Beschränkung

Charakterisierung von in Faujasit-Einkristallen immobilisierten Ni(II)- und Co(II)-Chelaten

von

Harald Diegruber

Bremen
1985.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Forschungsgruppe Angewandte Katalyse der Universität Bremen.

Für die Überlassung des Themas sowie die Betreuung der Arbeit danke ich Doz. Dr. P. Plath.

Ferner möchte ich Herrn Prof. N. Jaeger sowie Herrn Prof. G. Schulz-Ekloff für das stete Interesse an der Arbeit meinen Dank aussprechen.

Ebenso herzlich danken möchte ich Dr. R. Möselers für die vielfältigen Anregungen im Rahmen einer fruchtbaren Zusammenarbeit.

Mein Dank gilt auch Dr. W. Lubitz und Dr. C. Winscom -FU Berlin- für die Aufnahme und weitgehende Auswertung der EPR-Spektren im Verlauf einer angenehmen Kooperation. Hier sei auch Dr. A. Schweiger -ETH Zürich- für die Überlassung des EPR-Spektrums von $\text{Co}(\text{dmgH})_2$ in $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ gedankt.

Frau Dipl. Chem. A. Jourdan danke ich für die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen der Nickelproben.

Dr. G. Meyer danke ich für die Präparation der CoPc-Proben und seine stete Diskussionsbereitschaft.

Weiterhin möchte ich Frau U. Melville für die sorgfältigen Experimente und ihr großes Engagement im Rahmen der Kristallzüchtung danken.

Schließlich möchte ich mich an dieser Stelle bei Herrn Dr. E. C. Haß für die Einführung in das Mikroskop-Spektralphotometer, bei Herrn Dr. C. Husthouse -Imperial College, London- für die Röntgenbeugung an Faujasit-Einkristallen, bei Herrn H. Koblitz für DTA-Messungen, Herrn Kompa für BET-Messungen, Frau Dipl. Phys. R. Nowak für REM-Aufnahmen und -last but not least- Herrn Dr. Schwalm -Fa. Leyholdt Heraeus- für Messungen mit "Lamma 1000" bedanken.

Mein Dank gilt darüberhinaus allen Mitgliedern der Forschungsgruppe Angewandte Katalyse für die fruchtbare Zusammenarbeit.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1.0 <u>Einleitung</u>	1
1.1 Struktur der Faujasite	1
1.2 Problemstellung	5
2.0 <u>Absorptionsspektroskopie mit der Mikroskop-Spektralphotometrie in Transmission</u>	11
2.1 Einleitung	11
2.2 Aufnahme und Auswertung der Absorptionsspektren	13
2.3 Konstruktion der temperierbaren Küvette	16
2.4 Die Diamant-Hochdruckzelle	19
2.4.1 Aufbau und Arbeitsweise der Diamant-Hochdruckzelle	19
2.4.2 Eichung und Druckverteilung	24
3.0 <u>Züchtung von Faujasit-Einkristallen</u>	27
3.1 Einleitung	27
3.2 Experimentelles	28
3.3 Ergebnisse der Kristallzüchtung	30
3.4 Überlegungen zur Funktion des TEA bei der Kristallisation	38
4.0 <u>Spektroskopie der Dehydratation von Faujasit-Einkristallen mit ausgetauschten Ni(II) bzw. Co(II)-Ionen</u>	43
4.1 Einleitung	43
4.2 Kationenpositionen des Faujasiten	45
4.3 Experimentelles	50
4.3.1 Präparation der Zeolithproben	50
4.3.2 Vorgehensweise bei der in-situ Spektroskopie	54
4.4 Dehydratation von Ni(II) ausgetauschten Faujasit-Einkristallen	55
4.4.1 Ergebnisse der Absorptionsspektroskopie	55
4.4.2 Charakterisierung des hydratisierten Ni(II) ausgetauschten Faujasiten -Ni _{6.2} NaX (hydrat)-	64
4.4.3 Charakterisierung der Ni(II)-Komplexe im Verlauf der Dehydratation	70
4.5 Dehydratation von Co(II) ausgetauschten Faujasit-Einkristallen	91

	<u>Seite</u>
4.5.1	Ergebnisse der Absorptionsspektroskopie 91
4.5.2	Charakterisierung der Co(II)-Komplexe 97
4.5.3	Zur Temperaturabhängigkeit paritätsverbotener Übergänge- Besetzung von S_I -Positionen durch Co(II)- Ionen bei erhöhten Temperaturen 103
5	<u>Charakterisierung von in der Faujasit- matrix immobilisiertem Bis(dimethylglyoxi- mato) Ni(II)</u> 114
5.1	Einleitung 114
5.2	Bis(dimethylglyoximato) Ni(II) in verschiede- nen Umgebungen 115
5.2.1	Ergebnisse der Absorptionsspektroskopie 115
5.2.2	Diskussion der Spektren 122
5.3	Immobilisierung von Komplexen des Bis(dime- thylglyoximato) Ni(II) in der Faujasitmatrix 129
5.3.1	Zur Präparation von immobilisierten Bis(di- methylglyoximato) Komplexen des Co(II) und Ni(II) 129
5.3.2	Magnetische Suszeptibilitäten von mikro- kristallinen Faujasitproben 131
5.3.2.1	Experimentelles 131
5.3.2.2	Ergebnisse der magnetischen Suszeptibili- tätsmessungen 134
5.3.3	Absorptionsspektren von Faujasit-Einkris- tallen mit immobilisierten Komplexen des Bis(dimethylglyoximato) Ni(II) 141
5.3.3.1	Vorgehensweise bei der in-situ Spektros- kopie 141
5.3.3.2	Ergebnisse der Absorptionsspektroskopie
5.3.3.3	Diskussion der spektroskopischen Ergebnisse und magnetischen Momente von mit Dimethyl- glyoxim beladenen dehydratisierten Ni(II)- Faujasitproben 144
5.3.3.4	Kinetische Auswertung der Adsorption von dmgH_2 in einem Faujasit-Einkristall 157
5.3.3.5	Deutung der grünen Absorptionsbande des $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ in der Faujasitmatrix 164

	<u>Seite</u>
6.0	<u>Bildung und Charakterisierung von immobilisierten Komplexen des Bis(dimethylglyoximato) Kobalt (II)</u> 177
6.1	Einleitung 177
6.2	Absorptionsspektren von Faujasit-Einkristallen mit immobilisierten Komplexen des Bis(dimethylglyoximato) Kobalt (II) 178
6.2.1	Vorgehensweise bei der in-situ Spektroskopie 178
6.2.2	Ergebnisse der Absorptionsspektroskopie 181
6.2.3	Reaktionsschema der Komplexbildung 193
6.2.4	Charakterisierung des immobilisierten Cobaloxim (II) 210
6.3	Charakterisierung der immobilisierten Cobaloxim-Komplexe mit der EPR-Spektroskopie 213
6.3.1	Ergebnisse der EPR-Spektroskopie 213
6.3.2	Vergleich der mit EPR und Elektronenanzregungsspektroskopie erhaltenen Ergebnisse 221
7.0	<u>Immobilisierung von Kobaltphthalocyanin in der Faujasitmatrix</u> 224
7.1	Einleitung 224
7.2	Experimentelles 225
7.2.1	Präparation der Zeolithproben 225
7.2.2	Vorgehensweise bei der Spektroskopie 226
7.3	Kobaltphthalocyanin in verschiedenen Umgebungen 227
7.3.1	Ergebnisse der Absorptionsspektroskopie 227
7.3.2	Interpretation mit dem Elektronengasmodell 238
7.4	Absorptionsspektren von Zeolithproben 245
7.4.1	Lokalisierung der immobilisierten Komplexe 245
7.4.2	Charakterisierung der immobilisierten CoPc-Moleküle 253
8	<u>Zusammenfassung</u> 259

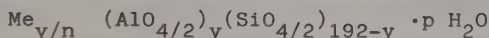
Literaturverzeichnis

1.0 Einleitung =====

1.1 Struktur der Faujasite

Faujasite sind kristalline Alumosilikate mit Raumnetzstruktur und gehören zur Klasse der Zeolithe. Sie haben in der Chemie und chemischen Technologie eine große wirtschaftliche Bedeutung erlangt, die sie ihren Adsorptions- und Trennungseigenschaften sowie ihrem katalytischen Verhalten bei verschiedenen chemischen Reaktionen verdanken (1).

Für die Elementarzelle eines Faujasiten kann die Bruttozusammensetzung



formuliert werden (2-1). Die Gitterkonstante der kubischen Elementarzelle mit der Punktgruppe $\text{Fd}3\text{m}$ variiert in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt zwischen $24.6\text{-}25.12\text{\AA}$ (3). Für das Si/Al Verhältnis werden im allgemeinen je nach Kristallisationsbedingung Werte zwischen ca. 1.18 und 3 ermittelt.

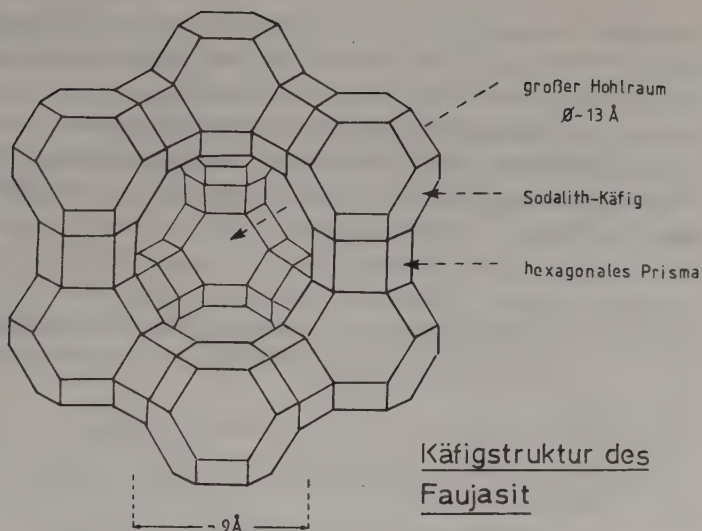
Primärbaugruppen aller Alumosilikatstrukturen sind formal $(\text{SiO}_4)^{4-}$ - bzw. $(\text{AlO}_4)^{5-}$ - Tetraeder, aus deren Kombination sich Polyeder bilden lassen, wenn alle Sauerstoffionen dieser Silikat -bzw. Aluminateinheiten eine Brückenbindung zwischen je zwei Tetraedern eingehen. Das Kristallgitter des Faujasiten ist schematisch in Abb. 1.1 dargestellt. Hier repräsentiert jede Ecke des Gitters ein Silizium - bzw. Aluminiumatom, während die Kanten deren jeweilige Verbrückung über ein Sauerstoffatom symbolisieren. Zur Kompensation der negativen Gitterladung ist eine den $(\text{AlO}_{4/2})^-$ -Einheiten äquivalente Menge Kationen



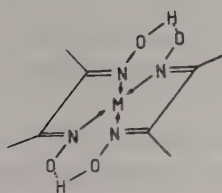
(Me^{+n}) mit der Wertigkeit n erforderlich. Die Kationenart läßt sich nach der Kristallisation über einen Ionenaustausch variieren.

In jüngster Zeit wurden vielfältige Anstrengungen unternommen, eine genaue Kenntnis der gegenseitigen Anordnung der Silizium- und Aluminiumatome bei einem gegebenen Si/Al Verhältnis zu erlangen. Hieraus ist insbesondere ein tieferes Verständnis der Kristallisationsvorgänge sowie Kationenverteilung und Sorptionseigenschaften der jeweiligen Zeolithe zu erwarten. Die Anwendung von Röntgenbeugungsmethoden lieferte in diesem Zusammenhang keine sehr zuverlässigen Aussagen, da sich insbesondere die Streufaktoren des Siliciums und Aluminiums nur geringfügig unterscheiden (4). Demgegenüber können detailliertere Kenntnisse mit der hochauflösenden ^{29}Si -NMR bzw. ^{27}Al -NMR-Spektroskopie an mikrokristallinen Pulvern erhalten werden. Der Leser sei in diesem Zusammenhang auf die neuere Literatur (3,5 - 8) verwiesen.

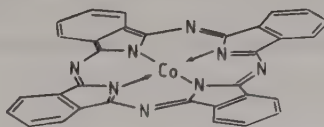
Hier interessiert vor allem eine Darstellung des Porensystems des Faujasiten, das im Rahmen der vorliegenden Arbeit als Matrix für einzulagernde Chelatkomplexe dienen soll. Das Faujasitgitter läßt sich gemäß Abb. 1.1 aus der tetraedrischen Verknüpfung von abgestumpften Oktaedern (sog. Sodalith- oder auch β -Käfig) über hexagonale Prismen bilden. Aus deren regelmäßiger Anordnung resultiert dann zusätzlich das Polyeder des grossen Hohlraums (sog. α -Käfig oder auch supercage) mit einem freien Durchmesser von ca. $13\text{\AA}$. Pro Einheitszelle liegen acht große Hohlräume vor (9,2 - 2). Aufgrund der offenen Raumnetzstruktur sind die großen Hohlräume kanalartig über Zwölfringe verbunden, während die Verknüpfung der Sodalithkäfige und hexagonalen Prismen über Sechsringe erfolgt. Weiterhin gibt es



Immobilisierung von:



M(dmgH)₂ [6x10 Å]



CoPc [13x13 Å]

Abb. 1.1 Käfigstruktur des Faujasiten
und die zu immobilisierenden Chelate
- Bis(dimethylglyoximato) Ni(II) bzw.
Co(II) und Kobaltphthalocyanin -

Übergänge zwischen den Sodalithkäfigen und den großen Hohlräumen durch Vier- bzw. Sechsringe und zwischen den Hohlräumen der hexagonalen Prismen und den großen Käfigen durch Vier-
ringe. Die Durchmesser der verschiedenen Hohlräume und wichtigsten Übergänge sind in Tabelle 1.1 wiedergegeben. Ihr können auch die Abmessungen der einzulagernden Chelatmoleküle entnommen werden.

Tabelle 1.1 Durchmesser der Hohlräume und Öffnungen im Faujasit sowie die Abmessungen der zu immobilisierenden Chelatmoleküle

	(Å)	Lit.
Innendurchmesser der großen Hohlräume	12.5;13	(10);(11)
Innendurchmesser der Sodalithkäfige	6.5	(10)
Innendurchmesser der Hohlräume des hexagonalen Prismas	2.3 ⁺)	(12)
Innendurchmesser der Zwölfringe	7.5;9	(10);(11)
Innendurchmesser der Sechsringe	2.2	(10)
Abmessungen des Ni(dmGH) ₂	6x10	(13)
Abmessungen des Co Pc	13x13	(14)

+) in der Ebene der Sechsringe

++) aus den in (13) angegebenen Daten berechnet; für Co(dmGH)₂ können vergleichbare Abmessungen angenommen werden.

1.2 Problemstellung

Faujasite sollten somit aufgrund ihres definierten Porensystems mit Hohlräumen bis $13\text{\AA}$ Durchmesser zur Immobilisierung von solchen Molekülen geeignet sein, die in homogener Phase katalytische Eigenschaften aufweisen und sich von ihren Abmessungen in das Faujasitgitter einfügen lassen. Lunsford (15) wies in diesem Zusammenhang darauf hin, daß die Käfigdimensionen der Faujasite vergleichbar sind mit jenen, die in der enzymatischen Katalyse auftreten.

Während des letzten Jahrzehnts konnten nun verschiedene Gruppen zeigen, daß in Zeolithen ausgetauschte Übergangsmetallkationen mit anschließend adsorbierten Ligandmolekülen in der Tat gut charakterisierbare Komplexe bilden können (z.B. 15 - 21).

Allen bisher untersuchten Komplexen ist jedoch mit wenigen Ausnahmen (22) gemeinsam, daß sie als Moleküle mit Restladung vorliegen, wobei die Ladungskompensation durch die anionische Zeolithmatrix in der ersten bzw. zweiten Koordinationssphäre erfolgt. Dies gilt auch für die von Lunsford (23) bzw. Schoonheydt (24) untersuchte Chelatverbindung des Kobalt (II) mit Äthylendiamin. Sie gehört zur interessanten Klasse der Kobalt Komplexe, die eine Aktivierung molekularen Sauerstoffs ermöglichen. In diesem Zusammenhang konnten Howe und Lunsford die Bildung eines Superoxo Addukts im Faujasiten nachweisen (23). Allerdings hat die Wahl von Äthylendiamin den Nachteil, daß sich neben der Mono- bzw. Dikoordination bevorzugt der Triskomplex bildet, der als Katalysator wenig interessant ist (23, 24).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden deshalb nicht geladene Chelatmoleküle untersucht, bei denen aus sterischen und elektrostatischen Gründen keine derartige Koordinationsvielfalt zu erwarten ist.

Dies sind die Bis(dimethylglyoximato)-Komplexe des Ni(II) und Co(II)- $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ bzw. $\text{Co}(\text{dmgH})_2$ - sowie Kobaltphthalocyanin- CoPc -. Während erstere bisher noch nicht in einer Faujasitmatrix immobilisiert wurden, sind für die Einlagerung des Kobaltphthalocyanins zwei unterschiedliche Präparationsvorschriften von Zhakarov et al (22) bzw. Meyer et al (25) bereits publiziert worden. Die bisherigen Kenntnisse (22, 25, 26) zur Charakterisierung dieses immobilisierten Chelatmoleküls sind allerdings erst von vorläufigem Charakter und bedürfen einer weiteren Vertiefung.

Im folgenden sei auf einige Zusammenhänge hingewiesen, die eine Immobilisierung der gewählten Co(II)-komplexe vom katalytischen Standpunkt sinnvoll erscheinen lassen. Bei Komplexen des $\text{Co}(\text{dmgH})_2$ wurde postuliert, daß sie bei einigen organischen Reaktionen molekularen Wasserstoff (27) bzw. Sauerstoff (28, 29) als reaktive Zwischenstufen koordinieren. Darüberhinaus ist die Verbindung insbesondere durch die Arbeiten Schauzers (30-32) bekannt als chemisches Modell für Vitamin $\text{B}_{12\text{r}}$. Kobaltphthalocyanin wurde im Zusammenhang verschiedener Dehydrierungsreaktionen untersucht (33, 34). Schließlich zeichnet sich die Chemie der Phthalocyanine durch vielfältige Eigenschaften aus, die unter wissenschaftlichen und technischen Aspekten von einigem Interesse sind. Sie können der Monographie von Moser (35) bzw. dem Übersichtsartikel von Lever (36) entnommen werden. Vom katalytischen Standpunkt ist insbesondere

die hohe thermische Stabilität der Phtalocyanine hervorzuheben.

Die Möglichkeit, derartige Chelate in der Faujasitmatrix zu immobilisieren, eröffnet für die Katalyse zusätzliche Perspektiven, die über jene Vorteile hinausgehen, derentwegen eine Heterogenisierung von in homogener Phase katalytisch aktiven Komplexen grundsätzlich angestrebt wird.

So erlauben die spezifischen Dimensionsverhältnisse von Chelat und Porensystem des Faujasiten eine quasi unimolekulare Präparation des Chelatmoleküls in jedem großen Hohlraum der Matrix. Die hiermit verbundene Einschränkung der Bewegungsmöglichkeit des Komplexes sollte Dimerisierungsreaktionen behindern bzw. ausschließen. Letztere setzen oftmals die katalytische Aktivität des Komplexes in der homogenen Phase herab.

Zudem kann der immobilisierte Chelat eine elektronische Störung erfahren, mit der die Bildung von reaktiven Komplexstufen verbunden ist, die in Lösung nicht stabilisiert sind.

In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß die gewählten Kobaltchelate nur bei ihrer Immobilisierung in der Faujasitmatrix eine gewisse Fähigkeit zur selektiven Oxidation von Propen besitzen (26).

Eine Störung des elektronischen Systems des Komplexmoleküls ist denkbar, indem die Faujasitmatrix lokal als zusätzlicher Ligand wirkt bzw. global durch das von der Matrix auf den Komplex ausgeübte elektrostatische Feld. Insbesondere bei Molekülen mit Dimensionen, die an den freien Durchmesser eines großen Hohlraumes heranreichen, sollten die Elektronen des Zentralions eine bemerkenswerte Störung erfahren. Diese ist im

Modell der klassischen Ligandenfeldtheorie beschreibbar durch ein von der Matrix herrührendes Zusatzpotential, das näherungsweise interpretiert werden kann als eine Verstärkung des sphärischen bzw. nicht sphärischen Anteils des Ligandenpotentials aus der ersten Koordinationssphäre.

Im Rahmen der Hochdruck-Spektroskopie ist mehrfach ein derartiges Zusatzpotential durch eine druckbedingte Komprimierung von Komplexmolekülen simuliert worden. Aus den charakteristischen spektralen Änderungen ließen sich Aussagen zur Druckabhängigkeit der Ligandenfeldparameter ableiten (37).

Dieser "Käfigeffekt" erweitert die bisher übliche Betrachtungsweise des Zeolithmatrix als ein quasi festes Lösungsmittel (38), in welchem Komplexe synthetisiert werden können, die auch aus der "normalen" Lösungsschemie bekannt sind. Vielmehr besteht ein gewisser Zusammenhang zu den Überlegungen Fraissards (39), wonach die katalytische Aktivität von Zeolithen allgemein nicht ausschließlich auf deren Acidität zurückführbar sein sollte, sondern auf einen quasi erhöhten Partialdruck bei einer reduzierten mittleren freien Weglänge bzw. größeren Stoßfrequenz gasförmiger Edukte im Porensystem des Zeolithen relativ zu einer offenen Oberfläche.

Bei dieser statistischen Betrachtung des Drucks ist jedes Atom/Molekül im zeitlichen Mittel symmetrisch von seinen Nachbarn umgeben. Entsprechend dem "statistischen Modell der Materie unter hohem Druck" (40) kann nun unabhängig vom Aggregatzustand die gegenseitige Anordnung der Atome oder Moleküle durch ein "Gitter" gekennzeichnet werden. Hierbei läßt sich jedes Atom als eine Elementarzelle bzw.-kugel begreifen, wobei dessen effektiver Radius mit dem Grad der Komprimierung variiert.

Dies hat nach Plath (41) seine atomistische Entsprechung in einer Variation der Grenzen des kugelsymmetrischen Potentialfeldes, das ein Zentralatom umgibt. Betrachtet man vereinfachend ein hochverdünntes atomares Wasserstoffgas, so ist der radiale Teil der ein Elektron charakterisierenden Wellenfunktion erst im unendlichen Null ($\lim_{r \rightarrow \infty} R_{n1}(r) = 0$). Demgegenüber kann die Komprimierung des Gases beschrieben werden, indem die unendliche Ausdehnung der repräsentativen Elementarzelle "künstlich" eingeschränkt wird ($R_{n1}(r_0) = 0$). Gliemann und Plath haben in (42) das Ligandenfeldmodell in dieser Weise in Beziehung zum "eingeschränkten" Kepler-Problem gesetzt. Dabei konnte in qualitativer Hinsicht eine Übereinstimmung mit der Druckabhängigkeit des Ligandenfeldparameters Dq erzielt werden.

In diesem Zusammenhang kann auch die Wahl des katalytisch wenig interessanten $Ni(dmgh)_2$ begründet werden. Dieser Komplex wird aufgrund seines ausgeprägten spektralen Druckverhaltens (43) zur Eichung von Hochdruck-Zellen verwendet (44). Daneben sind die Bis(dimethylglyoximato) Komplexe auch deshalb zur Untersuchung des "Käfigeffektes" geeignet, als eine Verzerrung des Ligandensystems und damit eine Beeinflussung der elektronischen Struktur der Zentralatome im immobilisierten Zustand stark behindert sein sollte, da die beiden H-Brückenbindungen zwischen den zweizähligen Liganden die Planarität der Komplexe favorisieren.

Mit der vorliegenden Arbeit sollen somit einerseits katalytisch relevante Chelatmoleküle in der Faujasitmatrix immobilisiert werden. Andererseits gilt es, bei deren Charakterisierung zu untersuchen, inwieweit eine durch die Matrix bedingte elektronische Störung vergleichbar ist mit jener spektralen Änderung, die das "freie" Molekül bei einem äußeren Druck zeigt.

Die Arbeit läßt sich in zwei Teile untergliedern. Im ersten werden die Voraussetzungen beschrieben, die für eine Immobilisierung von Chelaten sowie deren Charakterisierung sinnvoll sind. Hierzu zählen apparative Ergänzungen im Zusammenhang mit der Mikrospektralphotometrie, die Erweiterung bisheriger Verfahren zur Züchtung von Faujasit-Einkristallen möglichst grosser Kantenlänge sowie eine vertiefte Kenntnis der Symmetrie von Ni(II)- und Co(II)-Ionen in Abhängigkeit vom Dehydratationsgrad der Faujasitmatrix.

Im zweiten Teil wird die Immobilisierung der Chelatkomplexe dargestellt. Dabei ist aus Abb. 1.1 ersichtlich, daß die jeweiligen Chelate aufgrund ihrer Abmessungen im großen Hohlraum synthetisiert werden müssen und nicht als komplette Moleküle über die Lösungs- oder Gasphase in die Faujasitmatrix eingelagert werden können.

Die Charakterisierung der immobilisierten Komplexe erfolgt im wesentlichen ausgehend von Elektronenanregungsspektren, die mit der Mikrospektralphotometrie an Faujasit-Einkristallen erhalten werden. Dabei wird diese Methode erstmalig genutzt für die in-situ Spektroskopie von Adsorptions- und Desorptionsreaktionen an Festkörpern. Für die Charakterisierung der immobilisierten Chelatmoleküle wird zudem ihr spektrales Verhalten mit jenem von Modellverbindungen in Beziehung gesetzt, aus denen der Einfluß unterschiedlicher Umgebungen auf die Spektren der Chelate ableitbar ist. In diesem Zusammenhang werden auch die Spektren von Ni(dmgh)₂ bzw. CoPc unter dem Einfluß verschiedener, mit einer Diamant-Hochdruckzelle erzeugter Drucke studiert. Die so erhaltenen Aussagen lassen sich zudem im Fall des diamagnetischen Ni(dmgh)₂ durch magnetische Suszeptibilitätsmessungen ergänzen. Bei dem analogen Co(II)-Komplex können zusätzlich Informationen mit der EPR-Spektroskopie im X-Band erhalten werden, da das Molekül einen Dublett (S=1/2)-Grundzustand aufweist. Die molekülphysikalische Interpretation erfolgt insbesondere auf der Grundlage der Ligandenfeldtheorie bzw. beim Kobaltphthalocyanin dem Modell des Elektronengases.

2. Absorptionsspektroskopie mit dem Mikroskop- Spektralphotometrie in Transmission

2.1 Einleitung

Die Mikroskop-Spektralphotometrie ermöglicht die Spektroskopie mikroskopisch kleiner Objekte im Auf- und Durchlicht-Verfahren. Hierzu wird eine Kombination von Mikroskop, Spektralapparat und Photometer eingesetzt.

Für die Registrierung der Spektren von Faujasit-Einkristallen wurde ein modifiziertes Mikroskop-Photometer UVMP der Firma Leitz verwendet, dessen optische und optoelektronische Komponenten ausführlich in (45) beschrieben sind. In Erweiterung dieses Mikroskop-Spektralphotometers wurde von Haß et al (45, 46) eine digitale Meßablaufsteuerung bei variabler Wellenlänge auf Mikroprozessorbasis (KIM 1, Fa. MOS Technology) entwickelt, die eine vollständige Kontrolle des Meßablaufs und der Datenübertragung auf einen Tischrechner (HP 9830A, Fa. Hewlett-Packard) gestattet.

Die in dieser Arbeit abgebildeten Absorptionsspektren von Faujasit-Einkristallen wurden mit der in (45, 46) beschriebenen Meßanordnung registriert.

Dabei wurde das Verfahren erstmalig genutzt für die in-situ Spektroskopie von Adsorptions- und Desorptionsreaktionen an Festkörpern.

Da die gewählten Chelatmoleküle insbesondere im hochenergetischen Teil des Spektralbereichs Übergänge mit relativ grossen Extinktionskoeffizienten (charge-transfer Banden) besitzen, erreichen die Spektren von vollständig durchreagierten Proben

oftmals die Grenzen des meßbaren Extinktionsbereichs. Eine Auswertung ist dann aufgrund des resultierenden umstrukturierten Bandenverlaufs erschwert.

Diese Schwierigkeiten lassen sich -sofern keine Photonen-zählung zur Verfügung steht- dadurch reduzieren, daß die Probenpräparation unter dem Mikroskop erfolgt. Die jeweilige Adsorptions- bzw. Desorptionsreaktion eines im Strahlengang des Mikroskops platzierten Einkristalls kann dann so in-situ spektroskopiert werden, daß die zunächst in geringen Konzentrationen gebildeten Chelatmoleküle problemlos registriert werden können. Dieses Vorgehen hat zudem den Vorteil, daß detaillierte Aussagen zum Reaktionsverhalten der Probe ableitbar sind, etwa durch Nachweis verschiedener Spezies mit unterschiedlichem spektralen Absorptionsverhalten, die im Endspektrum nicht gesichert differenziert werden können. Zudem kann bei Kenntnis der Registrierzeit eines Spektrums eine kinetische Auswertung der Reaktion erfolgen.

Mit der diffusen Reflexionsspektroskopie sind vergleichbare Experimente nicht möglich. Da bei dieser Methode Pulverproben vermessen werden, sind Reaktionsgradienten in der pulverigen Probe prinzipiell nicht ausschließbar. Mit der in-situ Spektroskopie können dann nur Aussagen über das durchschnittliche Verhalten der Pulverproben erhalten werden, sodaß insbesondere keine detaillierten Informationen zur innerkristallinen Kinetik möglich sind.

Im Rahmen der verwendeten in-situ Spektroskopie von Einkristallen, war es allerdings erforderlich, unter definierten Medien bei erhöhten Temperaturen zu messen. Hierfür wurde eine vollständig aus Suprasilglas gefertigte, temperierbare Küvette ver-

wendet. Weiterhin wurde die in (45, 46) beschriebene Meßanordnung ergänzt durch den Einbau einer Diamant-Hochdruckzelle. Sie erlaubt, das spektrale Druckverhalten von Verbindungen zu registrieren. Mit derartigen Experimenten kann überprüft werden, inwieweit eine durch die Matrix bedingte Störung des immobilisierten Chelaten vergleichbar ist mit jener spektralen Änderung, die das "freie" Molekül bei einem äußeren Druck zeigt (vgl. Kap. 1.2).

2.2 Aufnahme und Auswertung der Absorptionsspektren

Zur Registrierung des vollständigen spektralen Verhaltens einer Probe wurde ein Wellenlängenbereich von 230 - 380 nm bzw. 370 - 800 nm gewählt. Die Einschränkung des Meßbereichs resultiert aus mehreren Faktoren. Zum einen nimmt die Intensität der verwendeten Lichtquellen (UV: Xenon-Höchstdrucklampe VIS: Wolframlampe) bei Wellenlängen kleiner 250 nm bzw. größer 650 nm deutlich ab. Dies gilt auch für die spektrale Empfindlichkeit des als Detektor dienenden, nicht gekühlten Photomultipliers (EMJ 9558 Q mit Quarzfenster und einer S 20-(Trialkali)-Kathode) in diesen Spektralabschnitten. Weiterhin konnte bei Wellenlängen kleiner 250 nm eine deutliche Zunahme des Monochromator-Streulichts (47) beobachtet werden.

In der Regel wurde jeder Wellenlängenbereich mit je ca. 1000 Meßpunkten abgefahren, wobei pro Meßpunkt eine 10 bis maximal 30-fache Mittelung des jeweiligen digitalen Meßwertes erfolgte. Für die in-situ Spektroskopie wurden im allgemeinen kleinere Spektralbereiche gewählt, sodaß die Registrierung eines Spektrum schneller erfolgte als die reaktionsbedingte

spektrale Änderung des Einkristalls. Diese speziellen Meßbedingungen sind in den entsprechenden Kapiteln der Arbeit aufgeführt (vgl. z.B. 5.3.3.4).

Die Strahlungsleistung⁺⁾ eines Mikrospektralphotometers ist bestimmt durch den Baustein mit dem geringsten Lichtleitwert.⁺⁺⁾ Dies ist bei der Spektroskopie von Faujasiten nach (45) die Optik des Mikroskops (numerische Apertur des Objektivs) bzw. die Größe der durchstrahlten Objektfläche. Da aus technischen Gründen die Schichttiefe der Suprasilküvette (ca. 2 mm) nicht weiter reduziert werden konnte, mußten Objektive bzw. Kondensoren (Ultrafluor, x 10/0.20, Fa. Zeiss) für die UV/VIS-Spektroskopie verwendet werden, deren Arbeitsabstand (7.3 mm) den vorgegebenen Abmessungen der Küvette genügten. Dies erforderte die Verwendung einer rechteckigen Leuchtfeldblende, die gegenüber einer Irisblende bei identischen Probenabmessungen einen geringeren Lichtleitwert aufweist (45). Die Blendenauswahl ergab sich aus dem begrenzten mechanisch zugänglichen Bereich für ein Verstellen der Blende bzw. des Kondensors und der Tatsache, daß die Irisblende sich im Gegensatz zur rechteckigen Leuchtfeldblende nicht vollständig schließen läßt. So war selbst bei kleinster Öffnung der Irisblende das Leuchtfeld in der Objektebene im allgemeinen größer als der zu spektroskopierende Kristall.

Vor diesem Hintergrund wurde für die Spaltbreite des Monochromators ein Wert von 0.3 mm gewählt. Dies entspricht gemäß seiner spektralen Charakteristik einer spektralen Spaltbreite von 3.5 nm (ca. 390 cm^{-1}) bei 300 nm bzw. 6 nm (ca. 240 cm^{-1}) bei 500 nm.

+) Anmerkung: $\emptyset = B_{\lambda} \cdot L \cdot \Delta\lambda$

$\emptyset$: Strahlungsleistung

B_{λ} : spektrale Strahlungsdichte der Strahlungsquellen bei der Wellenlänge λ ($\text{Watt sr}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)

L : Lichtleitwert ($\text{cm}^2 \text{ srd}$)

$\Delta\lambda$: eingestellte Bandbreite (nm)

++) Anmerkung: $L = F_0 \cdot N^2$

L = Lichtleitwert Mikroskop

F_0 = ausgeleuchtete Objektfläche

N = numerische Apertur

Die Versorgungsspannung für ein optimales Signal/Rausch-Verhältnis lag zwischen 800 und 1200 V. Die verbleibenden Dunkelstromanteile wurden am Hochspannungsversorgungsgerät kompensiert.

Das Einstrahlprinzip des Mikrospektralphotometers erfordert die gesonderte Registrierung des jeweiligen Proben- und Referenzspektrums unter identischen apparativen Bedingungen. Die jeweils abgespeicherten Daten ⁺⁾ können dann unabhängig von der Messung ausgewertet werden. Hierzu wurde die Extinktion der Probe in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemäß der Beziehung

$$E_p(\lambda) = E(\lambda) - E_R(\lambda) = \log_{10} \frac{I_R(\lambda)}{I(\lambda)}$$

punktweise berechnet und von einem Plotter (HP 9862A) mit linearem Extinktions- und Wellenlängenmaßstab aufgezeichnet.

Die ermittelten Extinktionswerte lassen sich quantitativ auswerten, wenn beim jeweiligen Faujasit-Einkristall nur Bereiche gleicher Schichttiefe spektroskopiert werden. Die Konzentration absorbierender Teilchen in der Zeolithmatrix bzw. deren Extinktionskoeffizient lassen sich dann bei vorausgesetzter Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes nach der Beziehung (45, 48)

$$Z_{uc} = \frac{E}{\epsilon \cdot d} \cdot N_L \cdot V_{uc}$$

bestimmen. Dabei bedeuten:

- E: Extinktion der Probe
- Z_{uc} : Zahl absorbierender Teilchen pro Einheitszelle (unit cell) des Faujasiten
- ϵ : Extinktionskoeffizient dieser Teilchen

⁺⁾ Anmerkung: Vom Digitalvoltmeter werden auf den Rechner nicht die Photoströme ($I_R(\lambda)$ bzw. $I(\lambda)$) der Referenz-bzw. Probenmessung übertragen sondern die entsprechenden durch Logarithmierung erhaltenen Extinktionswerte.

V_{uc} : Volumen der kubischen Einheitszelle ($V_{uc}=1.56 \cdot 10^4 \text{ \AA}^3$)

N_L : Loschmidt'sche Zahl

d : durchstrahlte Schichttiefe

Dabei gilt $d = k \cdot f$. Hier entspricht k der Länge einer Oktaederkante des Faujasitkristalls. Mit dem Umrechnungsfaktor $f = \frac{1}{3} \sqrt{6}$ folgt dann die durchstrahlte Schichttiefe des oktaedrischen Einkristalls.

2.3 Konstruktion der temperierbaren Küvette

Um in-situ Untersuchungen unter definierten Medien und thermischen Bedingungen vornehmen zu können, wurde eine Küvette vollständig aus Suprasilglas gefertigt. Sie ermöglicht die Transmissionsspektroskopie an Einkristallen auch im ultravioletten Spektralbereich, wobei aufgrund ihrer Konstruktion Objektive verwendet werden müssen, die einen minimalen Arbeitsabstand von 6-7 mm aufweisen.

Eine Zeichnung der Küvette ist in Abb. 2.1 dargestellt. Sie besteht aus einem Reaktionsraum (1) (freier Querschnitt: 2x8 mm), dessen beide Seitenbegrenzungen jeweils ein Rohr (2) (freier Durchmesser: 2 mm) bildet, durch das eine Heizwendel oder ein definiert temperiertes Medium geführt werden kann. Um die Wärmeübertragung zu den temperaturempfindlichen Linsensystemen der jeweiligen Objektive zu reduzieren, wurde der zentrale Bereich der Küvette mittig in eine zusätzliche, evakuierbare Küvette (3) eingelassen. Ein nach innen gestülptes Kapillarröhrchen (4), das bis zum Zentrum der Küvette ausgezogen ist, dient der Einführung eines Thermoelements und ermöglicht die Temperaturmessung von Kristallen in deren unmittelbarer Umgebung. Da die Wärmeleitfähigkeit von Glas ge-

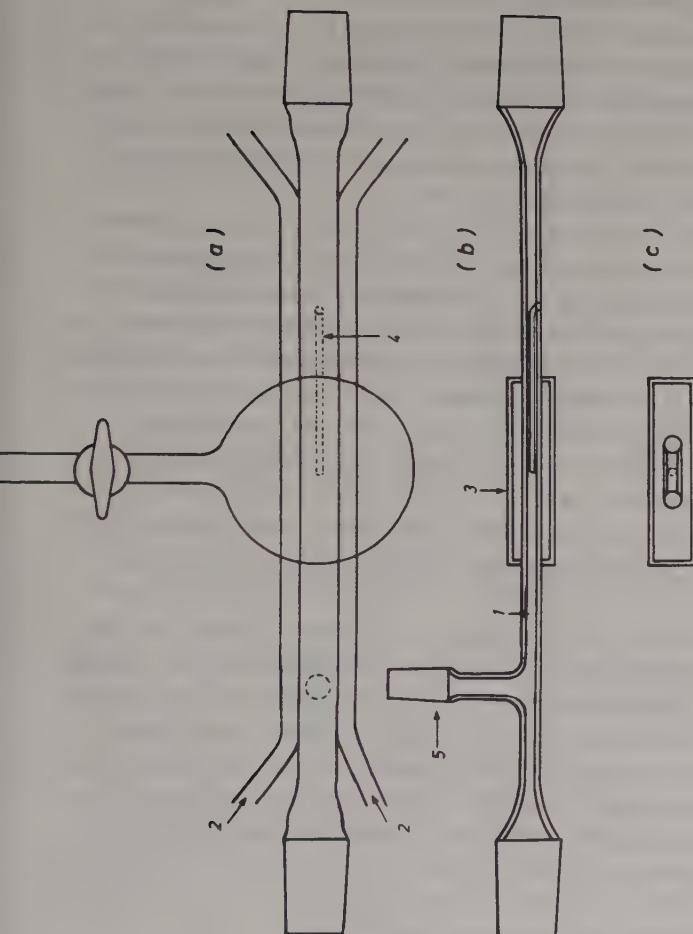


Abb. 2.1 Suprasilküvette

- (a) Aufsicht
- (b) Längsschnitt
- (c) Querschnitt

ring ist, wurden die Spektren erst nach Einstellung eines Temperaturgleichgewichtes registriert.

Ein senkrecht zur Küvette angeordneter Schacht (5) kann als Probeneinlaß verwendet werden. Gleichfalls ist es möglich, mit einem Schiffchen entsprechender Maße nur wenige Kristalle in die unmittelbare Nähe des Thermoelements zu plazieren. Die Küvette läuft in zwei Öffnungen aus, die als Gaseintritt bzw. -auslaß dienen könnten, wobei die gesamte Konstruktion das Vortemperieren von Trägergasen erlaubt.

In dieser Arbeit wurde die Küvette für Hochtemperaturmessungen (bis 400°C) ausgelegt. Hierzu wurde ein Widerstandsdraht zu einer Heizwendel gefertigt. Die Temperaturregelung erfolgte über ein Ni/Cr/Ni Miniatur-Thermoelement (Fa. Philips), das isoliert durch Keramikröhrchen in eine Heizwendel bis zum Zentrum der Küvette eingeführt wurde, wobei der Temperaturfühler über eine Ausgleichsleitung mit einer Regeleinheit (Fa. Linseis) verbunden war. Die Rotglut des Widerstandsdrahts bei Temperaturen oberhalb ca. 300°C ließ sich durch Umschichten jeder Heizwendel mit getempertem (1000°C) Al_2O_3 reduzieren. Die jeweils im Zentrum der Küvette erreichte Temperatur wurde mit einem Tastotherm digital angezeigt, das verbunden war mit einem im Kapillarröhrchen (4) sich befindenden zweiten Ni/Cr/Ni Thermoelement. Insbesondere bei sehr hohen Temperaturen war es notwendig, die Objektive mit gereinigter Preßluft über zwei Düsen gezielt zu umspülen, um der Temperaturempfindlichkeit der Objektive zu entsprechen. Mit dieser Anordnung konnte über die Länge des Arbeitsabstandes der verwendeten Objektive ein vertikaler Temperaturgradient von ca. 325°C erzielt werden, wenn die Objektebene bei 350°C temperiert war. Die Temperaturverteilung innerhalb der Küvette wurde in gesonderten Messungen mit Hilfe eines weiteren Thermoelements

festgestellt, daß in die Küvette eingeführt worden war. Unmittelbar vor der Kapillare (4) wurde bei 350°C eine Temperaturdifferenz relativ zur Kontrollmessung von 2°C festgestellt. In Richtung zu den Heizwendeln nahm der Unterschied zu und erreichte bei 350°C an der Seitenbegrenzung der Küvette einen Wert von 50°C. In Längsrichtung der Küvette war eine stete Temperaturabnahme zu beobachten. Es wurden deshalb nur Kristalle spektroskopiert, die in unmittelbarer Nähe des Kapillarrohrchens plaziert waren. Da bei höheren Temperaturen eine Verfälschung der Eigenstrahlung der Küvette möglich ist, wurden Blindmessungen der Küvette bei Raumtemperatur und 360°C im sichtbaren Spektralbereich durchgeführt. Allerdings wurde keine signifikante Abhängigkeit der Absorption in diesem Temperatur- und Spektralbereich festgestellt. Prinzipiell läßt sich jedoch ein möglicher Einfluß durch eine entsprechende temperaturabhängige Referenzaufnahme ausgleichen.

2.4 Die Diamant-Hochdruckzelle

2.4.1 Aufbau und Arbeitsweise der Diamant-Hochdruckzelle

Um das spektrale Druckverhalten von Substanzen registrieren zu können, müssen Hochdruckpressen verwendet werden, die den jeweils erreichten Druck während der Dauer des Meßvorganges aufrechterhalten. Hierfür eignet sich die von Wier, Van Valckenburg und Lippincott (49-51) entwickelte Diamant-Hochdruckzelle (DAC:Diamond-Anvil-Cell), mit der im allgemeinen Drucke bis ca. 100kbar erreicht werden können. Sie gehört zur Klasse der Bridgman-Pressen, bei denen der Druck über Druckstempel unmittelbar auf die Probe übertragen wird und über einen längeren

Zeitraum aufrechterhalten werden kann.

Im Gegensatz zu herkömmlichen Bridgman-Pressen bestehen die Druckstempel der DAC aus optisch reinen Diamanten. Dies ermöglicht, eine Probe während des angelegten Drucks über die Optik eines Mikroskops zu beobachten. Der Einsatz der DAC in Verbindung mit vielfältigen spektroskopischen Methoden wurde mehrfach beschrieben.⁺⁾

Abb. 2.2 zeigt den schematischen Aufbau der DAC. Mit einer Schraube G wird eine geeichte Feder H gespannt. Die Federkraft gelangt auf die Platte D und wird von hier verstärkt über je einen Hebelarm E auf die Platte F übertragen, die zwei zylindrische Einsätze mit jeweils einem Diamanten (I) gegeneinander preßt. Die aus Stahl gefertigten Stempel gleiten in einer Stahlfassung C, die eingelassen ist in den zentralen, aus Aluminium bestehenden Befestigungsblock der Druckzelle. Mit zwei Stiften geeigneten Materials und entsprechenden Bohrungen lassen sich die beiden Einsätze so verbinden, daß sie sich nicht gegeneinander verdrehen können.

Die zwei Metallstempel setzen sich aus zwei Teilen (A,B) zusammen, wobei in den sich gegenüberliegenden (A) zentrisch je ein Diamant in einer hierfür vorgesehenen Bohrung einge-
mentiert ist. Die über den Hebelarm E verstärkte Federkraft F preßt dann die zwei Diamantflächen zusammen, zwischen denen die zu spektroskopierende Substanz positioniert ist.

Die verwendeten Diamanten sind aus Natursteinen als tetragonale Pyramiden geschliffen. Die Pyramidenachse verläuft parallel zur kristallographischen (100)-Ebene, längs der Diamanten maximal belastbar sind (59). Die Spitze jeder Pyramide ist abgeschliffen und hat die Form eines Achtecks. Basis und Kopf-

^{+) Anmerkung:} z.B. Absorptionsspektroskopie im UV, VIS und IR bei Raumtemperatur (50-54) und tiefen Temperaturen (55); Raman-Spektroskopie (56); Mößbauer-Spektroskopie (57); Röntgenstruktur-Untersuchungen (58).

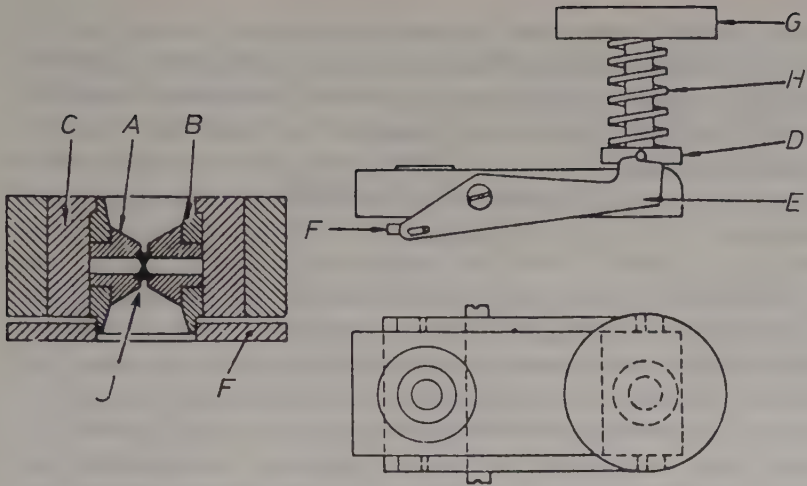


Abb. 2.2 Diamant-Hochdruckzelle und ihre schematische Darstellung
(Seitenansicht, Aufsicht und Querschnitt, dessen Ebene die optische Achse enthält)

flächen sind sehr gut poliert (Unebenheiten kleiner 0.001 mm)⁺)

Die beiden Teile (A,B) jedes Metallstempels werden durch zwei Schrauben zusammengehalten. Mit einem weiteren Schraubenpaar, das relativ zum entsprechenden des zweiten Stempels um 90° C versetzt ist, lassen sich dann die beiden Kopfflächen der Diamanten planparallel zueinander justieren.

Die kleinen Abmessungen (ohne Druckfeder: $13 \times 5 \times 3 \text{ cm}$) der DAC sowie deren vergleichsweise geringes Gewicht (1 kp) ermöglichen,

⁺) Anmerkung: Zum Polieren von Diamanten vgl. Seal (59)

die Druckzelle über einen speziell gefertigten Rahmen mit einem konventionellen (x,y)-Mikroskoptisch zu verbinden. Die optische Achse des Meßstrahls steht dann bei exakter Justierung senkrecht auf den Diamantflächen. Mit Objektiven ausreichenden Arbeitsabstandes (> 7 mm) läßt sich schließlich die Objektebene scharf einstellen und mittels einer geeigneten Irisblende der zu spektroskopierende Probenbereich selektieren.

Dabei ist zu beachten, daß die verwendeten Naturdiamanten sich in ihren optischen Eigenschaften unterscheiden. Stickstoffverunreinigungen des Kohlenstoffgitters reduzieren mehr oder weniger die optische Transparenz im ultravioletten Spektralbereich. Relativ reine Diamanten sind durchlässig bis ca. 230 nm (Typ IIa), während solche mit größerem Stickstoffanteil nur bis ca. 300 nm verwendet werden können (Typ I) (60,61). Für die Druckmessungen in dieser Arbeit wurden Diamantenpaare beider Typen verwendet.

Die sorgfältige Justierung des Diamantpaares ist ausschlaggebend für den Erhalt reproduzierbarer Druckwerte. Zudem können bei nicht exakter Planparallelität schon bei kleinen Federkräften aufgrund der resultierenden verringerten Kontaktfläche der Diamanten lokal erhebliche Drucke auftreten, die oftmals eine Zerstörung der Diamanten bewirken. ⁺⁾

⁺⁾ Anmerkung: Selbst bei sachgemäßer Handhabung der Druckzelle können nach einer gewissen Zeit die Diamanten beschädigt werden. Da sich beide Kopfflächen aus technischen Gründen in ihrem Durchmesser unterscheiden und Diamanten unter hohen Drucken plastische Eigenschaften besitzen, verursacht die kleinere Fläche einen Abdruck in der größeren, der sich als Fraktur konisch durch die Pyramide fortsetzt.

Befindet sich eine Substanz zwischen den Diamantflächen, so erscheinen bei exakter Justierung Interferenzstreifen gleicher Neigung als gekrümmte Linien. Die Kreisgestalt dieser Haidinger-Ringe ist ein scharfes Kriterium für Planparallelität.⁺⁾ Das Diamantenpaar selbst, d.h. ohne Substanz ist exakt justiert, wenn keine Interferenzstreifen auftreten (52).

Das Einbringen der zu spektroskopierenden Substanz in die DAC erfolgt unter einem Stereomikroskop zugleich im Auf- und Durchlicht. Hierzu wird eine geringe Menge der kristallinen Verbindung auf der Kopffläche eines Diamanten präpariert. Die beiden mit Paßstiften verbundenen Druckstempel können dann mit den Fingern so manipuliert werden, bis ein transparenter Probenfilm erhalten wird. Dieser sollte bei gleicher Stärke über die gesamte Diamantfläche eine möglichst geringe Schichtdicke aufweisen. Inhomogenitäten des Probenfilms können insbesondere bei Substanzen mit schlechtem Fließverhalten lokal hohe Drucke bewirken, die bei einer entsprechenden Federkraft zur Zerstörung des Diamanten führen. Deshalb sollten zur Sicherheit vor dem Anlegen erhöhter Drucke zwei bis drei Druckzyklen bis etwa 15kbar durchlaufen werden, um einen homogenen Probenfilm auszubilden. Dessen Schichtdicke ist bestimmt durch die Größe des Extinktionskoeffizienten der jeweiligen Absorptionsbande und durch die Tatsache, daß insbesondere leichtfließende Substanzen dem Druck bei größeren Schichtdicken ausweichen, indem Substanz zu den Diamantkanten abfließt. Letzteres ist verbunden mit einer Verfälschung der jeweiligen Druck- und Extinktionswerte im Verlauf einer Meßserie.

+) Anmerkung: Nach Kleinschmidt (52) können auch bei anfangs eingestellter Planparallelität der Diamantflächen oberhalb 50kbar Dejustierungen auftreten.

2.4.2 Eichung und Druckverteilung

Die nominellen Druckwerte in der Zelle lassen sich aus dem Quotienten der auf die Diamantpyramide ausgeübten Kraft und ihres Flächeninhaltes berechnen.

Die Federkraft F (mittlerer Wert der Federkonstanten⁺) $C=4.9\text{kp/mm}$) gelangt über die Hebelarme (Verstärkungsfaktor $f=3.0$) auf den unteren Stempel der Zelle. Der Flächeninhalt⁺ der jeweils kleineren Pyramide läßt sich darstellen mit $A=0.25 \cdot \pi \cdot d^2$ (d :mittlerer Durchmesser, $d=0.62\text{mm}$ (Typ I) bzw. $d=0.71\text{mm}$ (Typ IIa)).

Für den resultierenden Druck P pro Millimeter Federkompression Δl gilt dann die Beziehung

$$\frac{P}{\Delta l} = \frac{3 \cdot C}{A} \approx \frac{1.83}{d^2} \left(\frac{\text{kbar}}{\text{mm}} \right)$$

Somit errechnet sich ein Druck von ca. 100kbar (Typ I) bzw. ca. 76kbar (Typ IIa) bei einer maximalen Federkompression von 21mm.⁺⁺)

Allerdings ist die obige Beziehung nur als Abschätzung zu verwenden, da von Reibungsverlusten in der Druckzelle abgesehen wird. Zudem tritt in der DAC wie bei allen Zellen vom Bridgman-Typ ein starker Druckgradient auf $(37-2)^{+++}$). Detaillierte Un-

⁺) Anmerkung: Die Federkonstante wurde experimentell mit einer Druckdose bestimmt. Die Kopffläche jeder Pyramide wurden unter einem Mikroskop ausgemessen.

⁺⁺)Anmerkung: $1 \text{ Kp} = 9.81 \cdot 10^5 \text{ dyn}$
 $1 \text{ kbar} = 10^9 \text{ dyn cm}^{-2}$

⁺⁺⁺)Anmerkung: Demgegenüber sollte bei der Hochdruckpresse von Drickamer (62) konstruktionsbedingt eher von der Existenz quasihydrostatischer Druckverhältnisse ausgegangen werden können. Allerdings wurde dies experimentell nicht nachgewiesen (51). Nachteilig ist jedoch die komplizierte Handhabbarkeit der Presse. Zudem kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Probe bei erhöhten Drucken mit dem druckunterstützenden Salz (NaCl) reagiert. Schließlich kann das Probenverhalten prinzipiell nicht unter dem Mikroskop beobachtet

tersuchungen der Druckverteilung innerhalb einer Probenschicht zwischen den Diamantflächen wurden von Duecker (63) publiziert. Danach ist der Druck nur im Zentrum der Diamantfläche maximal und fällt radial zu den Seitenbegrenzungen ab. Dies ist mathematisch näherungsweise durch die Beziehung

$$P = P_m (1 - (r/r_o)^2)$$

beschreibbar. P_m ist der Druck im Zentrum und r_o der Radius der kreisförmig gedachten Diamantfläche.

Demzufolge läßt sich der Fehler bei der Druckbestimmung minimieren bei Verwendung einer Leuchtfeldblende mit hinreichend kleinem Radius r . Hierbei wird die Tatsache berücksichtigt, daß die energetische Lage einer Absorptionsbande mehr oder weniger stark druckabhängig ist, sodaß eine signifikante Bandenverbreiterung bei großer Leuchtfeldblende auftreten kann. Diese erklärt sich aus dem radialen Druckabfall innerhalb des spektroskopierten Probenbereiches. Sie ist jedoch nicht charakteristisch für das spektrale Druckverhalten der Probe. In den folgenden Experimenten wurden Leuchtfeldblenden mit Radien bis max. 0.035 mm verwendet. Bei einer relativ zur Diamantfläche zentrischen Einstellung der Blende ergibt sich dann vom Zentrum -mit dem Druck P_m - zum Rand der Blende hin ein Druckabfall von 1%.

Aufgrund der erwähnten Probleme erscheint es zweckmäßig, die Druckzelle mit Vergleichssubstanzen zu eichen, deren Druckverhalten bekannt ist. Dies ist jedoch mit einigen Schwierigkeiten verbunden, da dann auch bei der Messung Verbindungen mit insbesondere vergleichbarer Kompressibilität bzw. analogem Fließverhalten verwendet werden sollten. Hierauf verweisen die

Experimente von Duecker (63), wonach die Größe des zentrischen Drucks in der DAC mit Mischproben aus $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ und Halogen-salzen signifikant von der Kompressibilität der jeweilig zugesetzten Halogenverbindung abhängt.

Mit der Diamant-Hochdruckzelle wurde im Rahmen dieser Arbeit das spektrale Druckverhalten von $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ und $\alpha\text{-CoPc}$ registriert.

Die sehr aufwendige Eichung der Druckzelle blieb jedoch insofern erspart, als das Druckverhalten von $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ schon von verschiedenen Autoren (43, 44, 52) publiziert wurde. Ferner kann in erster Näherung angenommen werden, daß die beiden Chelate CoPc und $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ größenordnungsmäßig ein vergleichbares Fließverhalten zeigen. Es konnten deshalb Eichmessungen von Kleinschmidt (52) berücksichtigt werden, die dieser für eine vergleichbare Diamant-Hochdruckzelle bei Verwendung von $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ bereits veröffentlicht hat.

3. Züchtung von Faujasit-Einkristallen

3.1 Einleitung

Die Züchtung von Faujasit-Einkristallen möglichst großer Kantenlänge ist im Rahmen der Mikroskop-Spektralphotometrie zur Verbesserung des Lichtleitwerts sinnvoll (vgl. Kap. 2).

Eine Methode zur Züchtung großer Zeolithkristalle wurde erstmalig von Ciric (64) publiziert. Entsprechend seiner Vorschrift wachsen die Kristalle in einem Acryl-Gel. Dabei erhält er in kleinen Ausbeuten Faujasite mit einer Größe von 0.04 mm bei Vorhandensein weiterer Zeolithspezies (z.B. A-Zeolithe).

Charnells Methode (65) beinhaltet die Kristallisation des Gels in einem Wasser-Triäthanolamin Lösungssystem, wobei auf eine sorgfältige vorherige Filterung der Aluminat-/Silikatkomponente durch Mikrofilter (Porendurchmesser: $2 \cdot 10^{-4}$ mm) hingewiesen wird. Er erhält NaX-Einkristalle mit einem maximalen Durchmesser von 0.14 mm und der maximale Durchmesser für A-Zeolithe ist 0.1 mm. Allerdings bereitet die von Charnell publizierte Vorschrift offensichtlich erhebliche Schwierigkeiten hinsichtlich der Reproduzierbarkeit seiner Ergebnisse. So erhalten Riley et al (66) beispielsweise A-Einkristalle mit Kantenlängen im Bereich von 0.03 bis 0.07 mm erst, indem die entsprechend Charnells Methode synthetisierten Kristalle als Impfkristalle für einen zweiten Kristallisationsschritt eingesetzt wurden -vgl. hierzu auch Ruthven et al in (67)-.

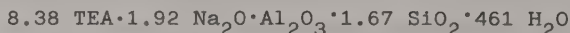
Zum Mechanismus des Kristallisationsprozesses von Zeolithen liegen einige Übersichtsartikel vor (z.B. 2-3, 68 - 71), die sich jedoch immer auf Systeme ohne den Komplexbildner Triäthanolamin (TEA) beziehen.

Unser Interesse gilt dem Erhalt von NaX-Einkristallen möglichst großer Kantenlänge, wobei auch die Funktion des TEA für den Kristallisationsprozeß diskutiert werden soll. Es werden der Einfluß von Impfkristallen, der Gelalterung, der Variation der TEA-, Wassermenge sowie die Art ihrer Aufteilung auf die jeweilige Silikat/Aluminatkomponente untersucht. Der Parameter "Kristallisationstemperatur" bleibt bei allen Experimenten unverändert.

3.2 Experimentelles

i) Synthese der X-Zeolithe

Die Gele für die hydrothermale Faujasitsynthese wurden aus einer wäßrigen Silikat- und Aluminatkomponente präpariert, wobei sich die Basizität der Lösung durch NaOH einstellen ließ. Die folgende Versuchsvorschrift wurde für ein Reaktionsgemisch der formalen Zusammensetzung:



erstellt. Die in Tabelle 3.2 aufgeführten Ansätze wurden in analoger Weise präpariert.

Silikat-Komponente

Zur Herstellung der Silikat-Komponente wurden 32 g Natronwasserglaslösung⁺) mit 100 ml TEA (98%, p.A., Fa. Merck) vermischt und die Lösung in 600 ml bidest. H₂O gerührt und anschließend durch ein Blauband- bzw. Gelfilter (Porengröße des Gelfilters: $\phi = 2 \cdot 10^{-4}$ mm) filtriert. Vor und nach Zugabe von TEA wurde ein identischer pH-Wert ermittelt (pH=11,5).

+) Anmerkung: 100 g Natronwasserglas (DAB6, $D_4^{20} = 1.37$ kg/l; Fa. Merck) enthielten 27.35 g (0.460 Mol) SiO₂ und 8.30 g (0.134 Mol) Na₂O.

Aluminat-Komponente

Die Natriumaluminatlösung wurde aus Aluminiumhydroxid (fein, gepulvert, reinst; Fa. Baker) und Natriumhydroxid Perlen (p.A.) präpariert. Dazu wurden 13.65 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ in einem Rundkolben mit 10 ml bidest. H_2O versetzt, zum Sieden bei Rückfluß erhitzt, mit 10 g NaOH versetzt und solange gekocht bis eine klare Lösung vorlag, wobei anschließend mit den restlichen 90 ml H_2O verdünnt und nochmals gekocht wurde. Die klare abgekühlte Lösung wurde durch Blauband- bzw. Gelfilter filtriert. Der pH-Wert der Lösung betrug 14.

Für die Herstellung des Alumosilikatgels wurde schnell die Aluminat- zur Silikatlösung gegeben und solange weitergerührt bis eine Gelbildung erfolgt war. Bei Verwendung von Impfkristallen wurde zu diesem Zeitpunkt die entsprechende, mit 10 ml bidest. H_2O aufgeschlemmte Menge gut in das Gel eingerührt. Für das Gel ließ sich ein pH-Wert von 14 ermitteln. Der fest verschraubte gelhaltige Polyäthylentopf wurde entweder bei Raumtemperatur einen definierten Zeitraum gealtert oder sofort in einem Trockenschrank bei + 80°C ohne weiteres Rühren temperiert. Das entstandene Kristallisationsprodukt wurde durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser bis zur Neutralreaktion gewaschen und vier Stunden bei 80°C getrocknet. Die Ausbeute betrug 30 ± 1 g bei Ansatz 75.1/2, während bei den übrigen 22 ± 1 g erzielt wurden. Die Ansätze sind in den Tabellen 3.1a, 3.1b und 3.2 aufgeführt.

ii) Analytik

Das Si/Al Verhältnis wurde naßchemisch durch Auflösen einer definierten Menge einer entwässerten Zeolithprobe bestimmt.

Dabei wurden der Silizium-bzw. Aluminiumanteil getrennt ermittelt, und zwar gravimetrisch als SiO_2 bzw. titrimetrisch aus einer mit Titriplex (III) versetzten Aluminiumlösung. Der Fehlerbereich für die Bestimmung des Silikats war $\pm 1\%$ und für die des Aluminats $\pm 0.5\%$.

In der Regel wurde für sämtliche Ansätze die Kristallstruktur nach dem Debeye-Scherrer-Verfahren ermittelt.

Zur Größenbestimmung der gezüchteten Zeolith-Einkristalle wurde deren Kantenlänge in der Regel mit einer Kombination von Okular- und Objektmikrometer gemessen. Die Teilchengrößenverteilungen wurden auf der Grundlage von Raster-Elektronenmikroskopaufnahmen (Fa.Inter.Sci.Instr.Co) ermittelt.

3.3 Ergebnisse der Kristallzüchtung

Ein Kristallisationsexperiment ist durch die Molverhältnisse in der eingesetzten Reaktionsmischung bestimmt. Das eingegebene Verhältnis $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ beeinflusst dabei die Zusammensetzung des Gitters bzw. beschränkt die Zahl der aus einer Reaktionsmischung bildbaren Zeolithphasen, da viele Zeolithstrukturen sich nur in einem begrenzten Kompositionsbereich bilden können. Rückschlüsse auf die Kationenverteilung in der Reaktionsmischung können aus dem Verhältnis $\text{Na}^+:\text{SiO}_2$ gezogen werden. Die zusammenhängenden Beziehungen $\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ bzw. $\text{OH}^+:\text{SiO}_2$ lassen einen Schluß auf die Viskosität bzw. das Molekulargewicht vorliegender Silikatanionen zu. Sie ermöglichen Hinweise auf die Geschwindigkeit des Kristallisationsprozesses, da die Strukturierung des amorphen Alumosilikatgels eine Löslichkeit entsprechender Oxide bzw. Hydroxide verlangt. Diese nimmt mit steigender OH^- -Konzentration zu (72).

Tabelle 3.1a, 3.1b zeigen den Einfluß unterschiedlicher Mengen und Größen von Impfkristallen bzw. verschiedener Gelalteezeiten auf ein Reaktionsgemisch mit konstanter Komposition. Aus Tabelle 3.2, Serie 1 ist der Einfluß des TEA auf eine Komposition mit konstant eingesetztem Anteil an Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 zu entnehmen. Dabei wurde in Serie 1a kein TEA zugegeben, während in Serie 1b unterschiedliche Arten der Aufteilung einer konstanten TEA-Menge auf die Komposition untersucht wurde. In Serie 1c wurde im Unterschied zu 1b zusätzlich die TEA-Menge bei reduziertem Wasseranteil variiert. Die Ansätze in Serie 2 zeichnen sich demgegenüber neben einer Variation der TEA-Menge durch größere Si/Al-Verhältnisse aus, indem der Wasserglasanteil erhöht wurde -0.189 Mol SiO_2 (Serie 2a,b) statt 0.166 Mol SiO_2 (Serie 1)- oder eine Reduzierung des Aluminatanteils erfolgte -0.067 Mol Al_2O_3 (Serie 2c) statt 0.088 Mol Al_2O_3 (Serie 1)-.

i) Reinheit

Mittels GC/MS ließen sich bei der Dehydratisierung von NaX-Proben in Sauerstoff CO_2 und H_2O nachweisen, die auf organische Verunreinigungen der Kristallisationschargen schließen lassen und wahrscheinlich durch gelöste Bestandteile der Polyäthylengefäße verursacht sind. Dieses Ergebnis konnte mit "Lamma 1000"+) bestätigt werden, wonachbei den analysierten Einkristallen Kohlenstoff nachgewiesen werden konnte. Stickstoff und Eisen wurde nicht gefunden. Derartige Verunreinigungen werden von Charnell nicht beobachtet (65). Allerdings gibt Charnell eine deutlich geringere Kristallisationszeit an (3-5 Wochen).

+) Anmerkung: Die "Lamma 1000" Messungen wurden von Herrn Dr. Schwalm Leyboldt/Heraeus (Köln) durchgeführt.

Vor der experimentellen Verwendung der NaX-Zeolithe ist es deshalb notwendig, die organischen Verunreinigungen in synthetischer Luft bei erhöhten Temperaturen zu verflüchtigen. Derartig vorbehandelte Kristallisationschargen enthalten keine mit ESR bei 77 K nachweisbaren paramagnetischen Spezies im Gegensatz zu kommerziellen Zeolithen, die insbesondere Eisen-Ionen enthalten. Diese werden wahrscheinlich durch den Komplexbildner TEA gebunden, wobei keine mit TEA komplexierte Eisenverbindung -gemäß den Ergebnissen mit "Lamma 1000" - in die Zeolithmatrix eingebaut wird.

ii) Reproduzierbarkeit

Kriterien für die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse sind sinnvollerweise Kristallisationszeit, Ausbeutebestimmung, Teilchengrößenverteilung sowie der relative Anteil jeweils erhaltener Zeolithspezies. Dabei ist ersichtlich, daß Ansätze mit einer gleichförmigen Aufteilung der TEA- und Wassermenge eine wenig befriedigende Reproduzierbarkeit hinsichtlich Kristallisationszeit, Teilchengrößenverteilung sowie des relativen A und P-Anteils zeigen. Dies wird besonders deutlich in Exp. Nr. 46, 47.1, 47.2 (Tabelle 3.2) bzw. Exp. Nr. 63.1, 63.2 (Tabelle 3.1a). Ein Gelalterungszeitraum von 24 Std. begünstigt die Reproduzierbarkeit nicht.⁺) Demgegenüber zeichnen sich

+) Anmerkung: Dabei scheint aufgrund des Ergebnisses in Exp. Nr. 52, 57 Tab. 3.1a, die Verwendung von Gel-filtrern als Ursache für mangelnde Reproduzierbarkeit ausgeschlossen. Durch systematische Versuche sollte dieses Ergebnis jedoch noch abgesichert werden. Die Beeinflussung des Gels durch gelöste Bestandteile des Polyäthylentopfes sollte einen eher systematischen Einfluß auf den Kristallisationsprozeß haben, ebenso eine chemische Veränderung des TEA (Bildung von Mono-, Diäthanolamin), sofern die Zusammensetzung beider identisch ist. Ein zusätzliches Abdichten der Schraubverschlüsse der Polyäthylengefäße bleibt ohne Einfluß (vgl. Exp. Nr. 37-40, Tabelle 3.2).

die übrigen Ansätze (Verwendung von Impfkristallen, Zugabe von TEA nur in eine Komponente) durch eine relativ bessere Reproduzierbarkeit aus. Auf die mangelnde Reproduzierbarkeit allgemein bei der Zeolithsynthese wird auch von Sand (73) hingewiesen.

iii) Größe der Kristalle

Bei Verwendung von TEA wurden in der Regel bei einer Kristallisationszeit von 4-6 Monaten Kristalle mit einer Kantenlänge von 0.06 ± 0.08 mm erhalten. In einigen Ansätzen können Kristalle mit einer Kantenlänge von $0.09 - 0.1$ mm beobachtet werden. Bei sonst gleichen Versuchsbedingungen werden ohne TEA kleine A-Zeolithe (Exp. Nr. 65.1, 65.2) bzw. X-Zeolithe (Exp. Nr. 75.1, 77.1) mit Kantenlängen im Bereich von maximal $0.04 - 0.055$ mm gefunden.

Die mit TEA erhaltenen Kristallitgrößen entsprechen dabei im allgemeinen den von Charnell referierten, allerdings bei einer in jedem Fall signifikanten Verlängerung der gesamten Kristallisationszeit um bis zu sechs Monaten. Der Ansatz von Charnell konnte nicht direkt verwendet werden, da von ihm weder Angaben über die genaue Zusammensetzung der Aluminatkomponente gemacht werden noch $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ käuflich zu erwerben war.

Durch die Verwendung von Gel- statt Blaubandfiltern verlängert sich die Kristallisationszeit um durchschnittlich einen Monat unabhängig vom Ansatz. Nach Exp. 64.3, 66.3 ist der Einsatz von Gelfiltern, die gegenüber Blaubandfiltern eine geringere Porengröße aufweisen, mit einer deutlichen Größenzunahme der

Kristalle verbunden. Es ist anzunehmen, daß Blaubandfilter aufgrund ihres größeren Porendurchmessers ungelöste Agglomerate aus Silikat- bzw. Aluminat-Spezien nicht zurückhalten, die dann bei der Kristallisation eine ähnliche Wirkung wie Impfkristalle zeigen (s.u.). Die gleichartige Aufteilung des TEA-, Wasseranteils ist für die Kristallitgröße ohne Bedeutung.

Die Zugabe von Impfkristallen bewirkt abhängig von ihrer eingesetzten Menge bzw. Oberfläche eine Reduzierung der Konversionszeit des Gels zu Zeolith. Je größer die Menge an eingesetztem Impfkristall bzw. je größer ihre Oberfläche umso geringer ist die Kristallisationsdauer und erhaltene Kristallitgröße (vgl. Tab. 3.1b). Eine mikroskopische Auswertung von Exp. Nr. 35 zeigt, daß neben dem eigenen Wachstum der Impfkristalle ein Wachstum neuer Kristalle stattfindet.

Das Überschreiten einer offensichtlich kritischen Menge an Impfkristallen führt dabei zu einer Zunahme an Verwachsungen. Bemerkenswert große Faujasite lassen sich demgegenüber erhalten durch Impfen mit wenigen, ausgewählt großen Kristalliten. Um zu überprüfen, ob es sich bei dem Produkt um Einkristalle handelt, wurden entsprechende Kristallite mit einer Kantenlänge von ca. 0.1 mm ausgesucht und jeweils in ein Lindemann Röhrchen gefüllt. Das Ergebnis der Röntgeneinkristallaufnahme bewies die Einkristallinität dieser ausgehend von Impfkristallen gebildeten Zeolithe und ermöglichte, die für X-Faujasite charakteristische Punktgruppe $Fd3m$ zu ermitteln.

Die Experimente zur Gelalterung (vgl. Tab. 3.1a), deuten darauf hin, daß mit zunehmender Gelalterungszeit (Exp. Nr. 59) die maximal erhaltene Kristallitgröße abnimmt bei einer gleichfalls sich verringernden Gesamtkristallisationszeit. Zu einem ver-

Exp.Nr.	Bemerkung	Gelalterungs- zeit (RT,h)	Krist.- zeit (Mon.)	max.Größe (μ m)	Eigenschaften	exp.SiO ₂ (%)	exp.AlO ₂ (%)	exp.Si/Al
52	B,TEA in SiO ₂	24	3 1/2	35	kaum Verw.,kaum P	45.71	39.05	1.17
57	- " -	24	5 1/2	65	- " - ,sehr viel P			
67.1	B,TEA in Al(OH) ₃	24	6	55	Verw.,viel P (Stäbchen)	43.76	38.50	1.14
67.2	- " -	24	6	55	- " -			
67.3	G,TEA in Al(OH) ₃	24	8	80	Verw.,P			
53	B,TEA in SiO ₂	48	4 1/2	65	Verw, P	46.04	38.22	1.20
59	B,TEA in SiO ₂	96	3	45	Verw, P	43.16	39.79	1.08
63.1	G,TEA und H ₂ O	24	4	65	Verw, P			
63.2	1:1 in Al(OH) ₃ / SiO ₂	24	6	85	weniger Verw. als 63.1, viel P			

Tabelle 3.1b

Zum Einfluß von Impfkristallen auf die Kristallbildung (80°C)

System: 8.38 TEA . 1.92 Na₂O . Al₂O₃ . 1.67 SiO₂ . 461 H₂O

Exp.Nr.	Bemerkung	Impfkristalle (Gewicht, Größe)	Krist.- zeit (Mon.)	Eigenschaften	max.Größe (μ m)
35	G,TEA und	0.1g NaX, 80 μ m	3	kaum Verw., kaum P und A	80 - 100
43/44	H ₂ O 1:1 in	2.0g NaX, 80 μ m	2 1/2		
41	Al(OH) ₃ ,SiO ₂	3.0g NaX, 63 μ m	2 1/2	mehr Verw, kaum P und A	60 - 80
42		3.0g NaX, 45 μ m	2 1/2		

Tabelle 3.2 Zum Einfluß des TEA auf die Kristallbildung (80°C)

Serie/ Exp.Nr.	Komposition Reaktionsgemisch					Bemerkung
	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{TEA}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{OH}^-}{\text{SiO}_2}$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$	$\frac{\text{Na}^+}{\text{SiO}_2}$	
<u>Serie 1a</u>						
65.1	1.67	-	1.1	275	2.3	G, kein TEA
65.2	1.67	-	1.1	313	2.3	G, H ₂ O statt TEA
<u>Serie 1b</u>						
66.1	1.67	8.38	1.1	276	2.3	B, TEA in Al.
66.2	"	"	"	"	"	B, " "
66.3	"	"	"	"	"	B, " "
64.1	1.67	8.38	1.1	276	2.3	B, TEA in Wg
64.2	"	"	"	"	"	B, " "
64.3	"	"	"	"	"	G, " "
31	1.67	8.38	1.1	276	2.3	G, TEA und H ₂ O
34	"	"	"	"	"	G, 1:1 in Al ²
45	"	"	"	"	"	G bzw. Wg
37	"	"	"	"	"	G, siehe 31, 34, 45
38	"	"	"	"	"	G, zusätzliche
39	"	"	"	"	"	G, Abdichtung
40	"	"	"	"	"	Reaktionsgefäß
<u>Serie 1c</u>						
46	1.67	6.69	1.1	223	2.3	G, TEA und H ₂ O
47.1	"	"	"	"	"	G, 1:1 in Al ² ,
47.2	"	"	"	"	"	G bzw. Wg.
78	1.67	16.75	1.1	239	2.3	B, TEA in
<u>Serie 2a</u>						
72.2	1.89	8.38	1.0	245	2.1	G, TEA und H ₂ O 1:1 in Al bzw. Wg
<u>Serie 2b</u>						
75.1	2.15	-	0.98	245	1.9	B, H ₂ O statt TEA
75.2	2.15	8.38	0.98	216	1.9	B, TEA in Al.
<u>Serie 2c</u>						
77.1	2.19	-	0.97	312	1.9	B, H ₂ O statt TEA H ₂ O in Wg

Krist. zeit	max Größe (μm)	Eigenschaften	exp. SiO_2 (%)	exp AlO_2 (%)	exp Si/Al
35 Tage	8	viel Verw., kein P	41.61	57.66	0.72
40 Tage	10	weniger Verw., kein P	41.44	58.08	0.71
6 Mon. 20 T	75	wenig Verw., einige P	44.56	38.41	1.16
6 Mon. 20 T	75	" " "			
9 Mon.	90	" " "	44.67	39.13	1.14
7 Mon.	65	Verw. sehr viel P	44.76	38.45	1.16
7 Mon.	65	" " "			
10 1/2 Mon.	95	" , viel P	41.93	39.87	1.05
4 Mon.	80	} kaum Verw., Nr. 31 weniger P und A als Nr. 45			
5 Mon.	80				
5 Mon.	80				
	45	} kaum Verw., ab $32\mu\text{m}$ P Anteile mehr P und A als bei Nr. 37, 38	43.56	39.55	1.10
5 Mon.	60-80				
	65		44.98	39.82	1.13
	60		44.81	39.7	1.13
7 Mon.	85	kaum Verw., ab $45\mu\text{m}$ viel P, A	43.77	39.47	1.11
3 Mon.	25	viel Verw. kaum P, A	45.15	39.57	1.14
3 Mon.	75	wenig Verw., viel P, wenig A	45.11	40.55	1.11
4 Mon.	55	Verw., viel P	44.93	37.82	1.19
7 Mon.	90	Verw. viel P			
3 Mon.	40	Verw., P, viel A	42.96	39.32	1.09
4 Mon.	50	Verw., P	47.8	37.99	1.26
4 Mon.	55	Verw., wenig P	43.12	38.63	1.12

Legende Tab. 3.2

G: Gelfilter, B: Blaubandfilter, Verw.: Verwachsungen,
Al:Aluminatkomponente, Wg: Wasserglas

gleichbaren Ergebnis kommt Zhdanov (68) für das TEA freie System $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 500\text{H}_2\text{O}$ (90°C), wobei er nachweisen kann, daß die Gelalterung nicht die Kristallwachstumsgeschwindigkeit beeinflusst sondern ausschließlich zu einer bei Raumtemperatur begünstigten Bildung von Keimen führt. Deren große Zahl bewirkt ähnlich des Einsatzes einer signifikanten Menge an Impfkristallen eine Reduzierung der erhaltenen Kristallgröße bzw. Kristallisationszeit.

3.4 Überlegungen zur Funktion des TEA bei der Kristallisation.

Die Kinetik des Kristallisationsprozesses von Zeolithen ist charakterisiert durch eine anfängliche Induktionsperiode, gefolgt von einem Abschnitt beschleunigter Kristallbildung, der schließlich mit zunehmendem Verbrauch eines oder mehrerer Reaktionspartner abklingt. Die Kinetik der Kristallisation wird somit durch eine S-Kurve beschrieben.

Dabei bezeichnet die Induktionsperiode jenen Zeitraum, der notwendig ist, um Bedingungen für die Bildung von Keimen zu erhalten (68). Ihr Ende kann definiert werden durch die maximale Zahl lebensfähiger Keime. Dies sind solche, die jene kritische Größe erreicht haben, von der aus das Kristallwachstum einer Zeolithspezies irreversibel beginnt (71).

Die Induktionsperiode läßt sich normalerweise verkürzen durch Zugabe einer entsprechend großen Menge an Impfkristallen, sofern nicht andere Prozesse geschwindigkeitsbestimmend sind, wie etwa das Weiterwachsen der Impfkristalle (75). Der Einbau kristallinen Materials in die Keime bzw. Kristalle erfolgt über einen weiten Zeitraum mit einer konstanten Geschwindigkeit,

und es wird angenommen, daß er unabhängig von der Kristallgröße ist (74). Aus der Größenverteilung der erhaltenen Zeolithen läßt sich dann auf die Kinetik der Keimbildung schließen. Demnach durchläuft die Keimbildungsrate etwa zum Ende der Induktionsperiode ein Maximum (74).

Sofern die Züchtung möglichst großer Zeolithkristalle beabsichtigt ist, sollte eine Steuerung der spontanen Keimbildung mit dem Ziel ihrer Reduzierung verfolgt werden. Hierin ist die wesentliche Funktion des TEA zu vermuten, da Ansätze ohne TEA bei gleichartiger Silikat-, Aluminatkomponente nicht zu Kristalliten entsprechender Größe führen (vgl. Exp. Nr. 65.1, 65.2, 75.1, 77.1; Tabelle 3.2).

Der Einsatz von Impfkristallen vermag nur bei ausreichender Zahl die Keimbildung zu unterdrücken, allerdings bei Preisgabe des gezielten Wachstums von nur wenigen Kristalliten. Von der Chemie des TEA ist bekannt, daß es mit Aluminium den Komplex 2, 8, 9 Trioxa-5-aza-1alumina-bicyclo (3.3.3) undecan zu bilden vermag (76). Nimmt man in den vorliegenden Kristallisationssystemen ebenfalls eine Komplexierung des Aluminiums durch TEA an, so sollte diese Verbindung nicht eine derartig hohe Komplexbildungskonstante aufweisen, daß sämtliche Aluminiumspezies quasi irreversibel gebunden sind. (TEA liegt selbst zur Bildung eines 1:3 Komplexes im Überschuß vor), da sich dann keine Faujasite bilden sollten (s.u.). Die für den Kristallisationsprozeß beschleunigende Wirkung von Impfkristallen führt außerdem zu dem Schluß, daß weder die Produzierung keimfähigen Materials noch dessen Reaktion mit dem Impfkristall geschwindigkeitsbestimmend für den Kristallisationsvorgang

sind, wie es bei einer starken Komplexierung des Aluminiums durch TEA zu erwarten wäre. Die Experimente zur Gelalterung zeigen ebenfalls, daß diese Bindung nicht so stark sein kann, daß die Bildung lebensfähiger Keime bei Raumtemperatur unmöglich wird.

Barrer weist nun darauf hin, daß für die Bildung von Keimen die Existenz von Alumosilikatanionen notwendig ist (71).

Nimmt man an, daß ein Aluminium/TEA Komplexgleichgewicht vorliegt, so wird eben hierdurch die Wahrscheinlichkeit zur Bildung lebensfähiger Keime herabgesetzt. Demgegenüber sollte das Weiterwachsen schon vorhandener Keime hierdurch nicht beeinflusst werden, da sie Silikatanionen einbauen können. Letztere sollten allerdings aufgrund der hohen Basizität des Ansatzes als Silikatanionen mit sehr geringer Molekularmasse vorliegen, wofür auch der Si/Al-Wert von 0.7 in Exp. Nr. 65.1/2 spricht (s.u.). Dies hat allerdings zur Folge, daß der Silikat -gegenüber dem Aluminatanteil ansteigt. Das TEA verringert somit aufgrund des zwischengeschalteten Komplexgleichgewichtes die Bildung einer erhöhten Anzahl von Keimen und erklärt, daß Ansätze mit TEA in der Regel zu größeren Kristallen führen als solche ohne TEA.⁺⁾

In Exp. Nr. 77.1 werden auch ohne TEA relativ große Kristallite erhalten. Dies läßt sich dann zurückführen auf eine absolute Verringerung des zugegebenen Aluminat-Anteils, mit der eine reduzierte Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Keimen verbunden sein sollte. In dieselbe Richtung wirkt außerdem die geringere Konzentration der Silikat- bzw. Aluminium-Spezies aufgrund des erhöhten Wassergehaltes ($H_2O/SiO_2=312$). Darauf deutet auch ein Vergleich der Kristallitgrößen in Serie 1a hin.

⁺⁾ Anmerkung: Der Einfluß des TEA ist auch ersichtlich in einer zeitabhängigen Auftragung des Fallverhaltens des Kristallisationsgels. Die Steigung der typischen S-Kurve ist bei Proben ohne TEA relativ zu solchen mit dem Komplexbildner größer.

Die diskutierte Funktion des TEA korreliert mit den experimentell bestimmten Si/Al-Verhältnissen. Tatsächlich wird ohne TEA-Zugabe das geringste Si/Al-Verhältnis erreicht (Exp. 65.1: Si/Al=0.72; Exp. 75.1: Si/Al=1.09), d.h. relativ mehr Aluminat als Silikat kann nachgewiesen werden. Offensichtlich ist es für den erhaltenen Si/Al-Wert unerheblich, in welche der beiden Komponenten das gesamte TEA eingegeben wird.

Aufgrund des relativ hohen OH^-/SiO_2 Verhältnisses in Exp. Nr. 65.1/2 ist ein geringer experimenteller Si/Al-Wert zu erwarten, denn die Dissoziation der Silikat- bzw. Aluminosilikat-Spezies des Reaktionsgels in niedermolekulare Einheiten nimmt mit erhöhter Basizität zu. Sein gleichwohl um 0,1 Einheiten geringerer Wert als der theoretisch erwartete steht in Übereinstimmung mit der allgemeinen Beobachtung, wonach das Si/Al Verhältnis des erhaltenen Zeolithen mit wenigen Ausnahmen geringer ist, als jenes des Reaktionsgemisches, da während der Zeolithsynthese sämtliches Aluminium der Komposition eingebaut wird, während gewisse Mengen an Silikatspezies in der Lösung verbleiben (72).

Möglicherweise läßt sich aus dieser Aluminatverringerung die von Weeks et al (77) mit EDAX registrierte monotone Zunahme des Si/Al Verhältnisses bei großen NaX-Zeolithen (0.05-0.075 mm) hin zum Kristallrand erklären ⁺⁾ Somit sollten im Mittel die kleineren NaX-Zeolithe ein dem Randbereich von großen Kristalliten entsprechendes Si/Al Verhältnis zeigen, da diese sich zu einem späteren Zeitpunkt gebildet haben. Bei Annahme der hier vorgeschlagenen pufferähnlichen Funktion des TEA wäre dann jedoch ein geringerer Si/Al-Gradient zu erwarten.

⁺⁾ Anmerkung: Die Bedingungen für die Züchtung dieser großen NaX-Kristallite werden von Weeks et al nicht angegeben. Von Ballmoos et al (78) beobachten demgegenüber an großen ZSM-5 Kristalliten (0.05 mm) eine signifikante Abnahme des Si/Al-Verhältnisses hin zu den Randbereichen der Kristallite.

Naßchemische Si/Al-Analysen von synthetisierten NaX-Zeolithen unterschiedlicher Teilchengröße erlauben hier allerdings innerhalb der Fehlergrenze der Methode keine gesicherte Unterscheidung. Ebenfalls war es nicht möglich, mit "Lamma 1000" eine Aussage an Einkristallen zu gewinnen, da wesentlich aufgrund der signifikanten Unterschiede in der Ionisierungsenergie von Si und Al eine quantitative massenspektrometrische Analytik unmöglich war.

Aus der Summe der entsprechenden Gewichtsprozente für den Aluminat- bzw. Silikatanteil (ca. 99%) in Exp. Nr. 65.1/2 folgt aufgrund der notwendigen Ladungskompensation, daß der erhaltene Wert für $\text{Si/Al} < 1$ nicht als Verletzung der Löwenstein'schen Regel interpretierbar ist. Letztere verbietet die Nachbarschaft zweier $(\text{AlO}_{4/2})^-$ -Tetraeder. Vielmehr kann angenommen werden, daß ein gewisser Anteil des Aluminiums sich auf Extra-gitterpositionen ohne negative Ladung befindet.

Während sich somit ohne TEA aus der eingesetzten Komposition erwartungsgemäß A-Zeolithe bilden, bewirkt dessen Zusatz die Bildung von NaX-Faujasiten. Insofern hat das TEA eine strukturbestimmende Funktion, allerdings wirkt es offensichtlich nicht als Template im Sinne einer Stabilisierung von strukturellen Untereinheiten, wie dies von einigen organischen Kationen berichtet wird (80). Stattdessen wird eine pufferähnliche Wirkung vorgeschlagen, mit der eine Reduzierung der Keimzahl verbunden ist. Somit werden in Ansätzen mit TEA tendenziell größere Kristallite erhalten, als in solchen ohne den Komplexbildner. Allerdings sind damit noch nicht die notwendigen Bedingungen geklärt, die in einigen Fällen zur Bildung extrem großer Kristalle führen. Letzteres konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr geklärt werden.

4. Spektroskopie der Dehydratation von Faujasit-
Einkristallen mit ausgetauschten Ni(II) und Co(II)-
Ionen.

4.1 Einleitung

Für das Verständnis der Komplexbildung der ausgetauschten Ni(II) bzw. Co(II)-Ionen mit den jeweiligen Chelatbildnern -Dimethylglyoxim bzw. Dicyanobenzol- ist es erforderlich, zunächst die Symmetrie dieser Übergangsmetallionen je nach Dehydratationsgrad der Faujasitmatrix zu bestimmen. In dem vorliegenden Kapitel sollen deshalb bisherige Kenntnisse zur Charakterisierung Co(II) und Ni(II) ausgetauschter Faujasite vertieft werden.

Hier ist beispielsweise die Nachweisbarkeit von Kobaltionen in quasi oktaedrischer Koordination mit der Elektronenanregungsspektroskopie dann erschwert, wenn gleichzeitig ein gewisser Teil der Kationen in tetraedrischer Symmetrie mit deutlich höherer Bandenintensität vorliegt. Während nun für die Charakterisierung Co(II) dotierter Faujasite zahlreiche Arbeiten (81 - 88) basierend auf der diffusen Reflexionsspektroskopie publiziert wurden, liegen im Fall Ni(II) ausgetauschter Faujasite vergleichsweise wenige Veröffentlichungen vor (89 - 92). Diese unterscheiden sich zudem hinsichtlich der Charakterisierung der Nickelionen in der vollständig dehydratisierten Faujasitmatrix und zur Symmetriestimmung bei nur partieller Dehydratation liegen keine expliziten Aussagen vor.

In jedem Fall wurden die publizierten Ergebnisse ausnahmslos an Proben gewonnen, die nach Erreichen eines gewissen Dehydratationsgrades bei Raumtemperatur spektroskopiert wurden. Die Abfolge einer hieraus resultierenden Spektrenschar wurde dann als repräsentativ für den Dehydrationsweg angenommen. Letzteres ist allerdings insbesondere bei mittleren Dehydratationsgraden fragwürdig, da das Koordinationsgleichgewicht temperaturabhängig ist. Im folgenden werden deshalb die Absorptionsspektren während des Dehydrationsprozesses registriert. Ein derartiges Vorgehen sollte eher den Dehydrationsweg beschreiben, zumal mit der Spektroskopie nur eines Faujasitkristalls ein ideales "shallow bed" vorliegt und somit Dehydrationsgradienten, wie sie insbesondere bei Pulverproben auftreten können ("deep bed"), ausschließbar sind.

Mit einer derartig sequentiellen Unterteilung des Dehydrationsweges sollte es zudem möglich sein, aus der Abfolge verschiedener Symmetrien der Übergangsmetallionen zu erkennen, inwieweit das Spektrum im dehydratisierten Zustand aus Übergängen resultiert, die durch Kationen in verschiedenen Symmetrien hervorgerufen werden. Perspektivisch wäre zu prüfen, inwieweit die spektroskopischen Aussagen mit thermoanalytischen Untersuchungen korrelierbar sind.

Die jeweiligen Faujasitspektren werden interpretiert unter Berücksichtigung der Spektren entsprechender Komplexverbindungen mit Sauerstoffliganden, deren Symmetriestimmung als gesichert angenommen werden kann.

Es wird im folgenden nicht mehr explizit erwähnt, daß ein Bezug zu den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen nur mit Vorbehalt erfolgt, da die Koordinations- bzw. Symmetrieabfolge der

Kationen selbst bei vergleichbaren Zeolithproben von der jeweiligen Dehydrationsgeschichte (z.B. Aufheizrate, Medien) der Probe bestimmt ist (93).

4.2 Kationenpositionen des Faujasiten

Vor einer Diskussion der nachfolgenden spektroskopischen Ergebnisse erscheint es sinnvoll, das allgemeine Verständnis von Kationenpositionen im Faujasiten kurz zu referieren.

Danach stehen den Kationen im Faujasitgitter zur Ladungskompensation der $(\text{AlO}_{4/2})^-$ -Tetraeder ausgezeichnete Koordinationsmöglichkeiten zur Verfügung. Derartige bevorzugte Kationenpositionen wurden theoretisch -z.B. aufgrund elektrostatischer Überlegungen (94)- bzw. experimentell -z.B. Röntgenbeugung (95, 96)- abgeleitet.

Abb. 4.1 können die Kationenpositionen im Faujasitgitter entnommen werden, ihre Bezeichnung basiert auf der von Smith vorgeschlagenen Nomenklatur (97).⁺⁾

Tabelle 4.1 liefert eine Beschreibung der mit einer jeweiligen Kationenposition verbundenen Gitterkoordination.⁺⁾

Die jeweils realisierte Verteilung der Kationen auf die in Abb. 4.1 wiedergegebenen möglichen Kationenpositionen ist durch mehrere Faktoren bestimmt, von denen der Austauschgrad, adsorbierte Fremdmoleküle (H_2O , NH_3 usw. bzw. allgemein Reaktionsedukte und -produkte) sowie die jeweiligen Adsorptionsparameter hervorzuheben sind.

Es sei ferner darauf hingewiesen, daß bei den in Abb.4.1 dar-

⁺⁾ Anmerkung: Abb. 4.1 bzw. Tab. 4.1 sind aus (89) bzw. (98) entnommen.

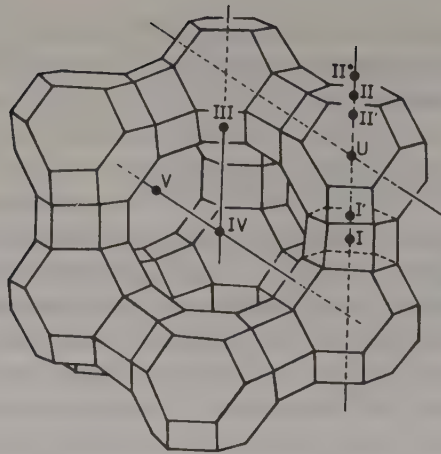


Abb. 4.1

dargestellten Kationenpositionen das jeweilige Si/Al-Verhältnis keine Berücksichtigung findet. Beispielsweise werden die folgenden



bei einem Sechsring möglichen Verteilungen von Silicium und Aluminium nicht unterschieden.

Tabelle 4.1

Kationenpositionen im Faujasitgitter

Position	Lage	Koordination	Anzahl pro Einheitszelle
I	in den Zentren der hexagonalen Prismen	oktaedrische Koordination	16
I'	im Übergang zwischen den hexagonalen Prismen und den Sodalithkäfigen, in den Sodalithkäfigen.	trigonale Koordination	32
U	in den Zentren der Sodalithkäfige	keine Koordination mit dem Gitter, können nur im hydratisierten Zustand besetzt werden.	8
II'	in den Sodalithkäfigen über einem Sechsring, der nicht mit den hexagonalen Prismen verbunden	trigonale Koordination	32
II	in den hexagonalen Übergängen zwischen großem Hohlraum und Sodalithzelle	trigonale Koordination	32
II*	in den großen Hohlräumen über den Sechsringen von Position II	trigonale Koordination	32
V	in den Zwölfringen zwischen zwei großen Hohlräumen	keine Koordination mit dem Gitter, können nur im hydratisierten Zustand besetzt werden	16
III	in den großen Hohlräumen über einem Vierring der Sodalithzelle	verzerrte tetraedrisch-planarquadratische Koordination mit 4 Gittersauerstoffen; kann zur oktaedrischen Koordination ergänzt werden.	48

Die Koordination eines Kations mit dem Faujasitgitter wird in der Regel (z.B. bei trigonalen Koordinationen) durch Restwasser-Moleküle bzw. Wasserfragmente (OH^- , O_2^-) ergänzt. Letztere entstehen aufgrund der ionisierenden Eigenschaften des Gitters oder durch Hydrolyse der hydratisierten Metallionen (99).

Die obigen Ausführungen lassen erkennen, daß eine einmal eingenommene Verteilung der Kationen auf Positionen nicht unverändert erhalten bleiben muß, sondern durch äußere Einflüsse z.B. die Adsorption von Fremdmolekülen so gestört werden kann, daß eine Umstrukturierung der Kationenverteilung auf die ausgezeichneten Positionen induziert wird. Das Ausmaß dieser Umstrukturierung ist vom Grad der Stabilisierung der Kationen durch die Faujasitmatrix abhängig. Lunsford et al (100) sowie Schoonheydt et al (24) konnten zeigen, daß die Kationenverteilung in X-Zeolithen von adsorbierten Fremdmolekülen weniger stark beeinflusst wird als in Y-Zeolithen. Sie führen diesen Unterschied darauf zurück, daß die Kationen aufgrund der in X-Zeolithen relativ größeren Ladungsdichte stärker gebunden sind.

Sieht man von der durch adsorbierte Fremdmoleküle verursachten Mobilität der Kationen ab, so ist nicht zwingend, daß ein individuelles Kation bei unveränderten äußeren Bedingungen in einer einmal eingenommenen Position fortwährend koordiniert bleibt. Haß et al (45, 89) haben einerseits auf die kinetische Labilität einiger Übergangsmetallionen in bestimmten Symmetrien hingewiesen, wobei sie vermittelt über Ligandenaustauschreaktionen auch eine gewisse Mobilität dieser Kationen annehmen. Diese physikalisch-chemische Sichtweise wurde andererseits einbezogen in eine topologische Betrachtung verschiedener Gebiete bzw. einer Zusammenfassung von Gebieten der Faujasitmatrix. Sie unterscheiden hierbei zwischen statischen Kationenpositionen bzw. dynamischen Kationenpositionen k-ter Ordnung. Die räumliche Bewegungsfreiheit eines Kations in einer dynamischen Kationenposition ist nach ihren Überlegungen bestimmt

von dem Ordnungsgrad dieser Position. Dieses Modell wurde von Haß et al (45, 89) insbesondere für hydratisierte Ni(II)-Faujasite diskutiert.

Es sei im Zusammenhang mit der Kationenmobilität auch auf Leitfähigkeitsmessungen an Faujasiten mit unterschiedlichem Hydratationsgrad hingewiesen. Die Erklärung der Leitfähigkeit wird auf die Mobilität der Kationen zurückgeführt und es wurden aus diesen Experimenten auch Diffusionskonstanten für ein bzw. mehrwertige Kationen abgeleitet. Dabei konnte gezeigt werden, daß die Mobilität der Kationen in dehydratisierten Zeolithen mit zunehmender Temperatur steigt (z.B. Na^+ in Y bei 180°C : $D=10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$; bei 440°C : $D=10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$) und Kationen mit einem geringen Si/Al Verhältnis (X-Typ) eine größere Beweglichkeit besitzen als solche mit einem größeren (Y-Typ). Ferner nimmt die Leitfähigkeit und somit Kationenmobilität schon in Gegenwart geringer Mengen adsorbierten Wassers um mehrere Zehnerpotenzen zu (2-5, 101).

Die Ergebnisse legen nahe, die Verteilung von Kationen auf bestimmte Plätze bzw. Bereiche des Gitters als ein dynamisches Gleichgewicht zu begreifen, d.h. im atomaren Bereich können insbesondere bei Gegenwart von geringen Mengen adsorbierter Wassermoleküle Positionswechsel stattfinden, ohne daß die Verteilung als Gesamtbild der Kationenlokalisation hierbei beeinflußt wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wird hinsichtlich der Kationenlokalisation nur berücksichtigt, daß Kationen von der Faujasitmatrix quasi tetraedrisch bzw. oktaedrisch koordiniert werden können,

wobei bei einer metrischen Interpretation des Zeolithgitters -im Unterschied zur topologischen von Haß et al (45, 89)- die in Abb. 4.1 dargestellten Positionen als Koordinationsplätze in Betracht gezogen werden können. Es wird jedoch insbesondere bei der tetraedrischen Koordination keine Lokalisation der Kationenposition (S_{II} , S_{II}' , S_I' etc.) angegeben, da hier selbst bei ein und derselben Position, daß Spektrum durch die Stärke des vierten die tetraedrische Koordination vervollständigenden Liganden (H_2O , OH^- , O^{2-}) beeinflusst wird und es ist denkbar, daß auch unterschiedliche lokale Si/Al-Verhältnisse bzw. Ladungsdichten des Gitters das Spektrum modifizieren -vgl. hierzu auch Heilbron et al (85)-.

Die Elektronenanregungsspektroskopie liefert also für eine detaillierte Unterscheidung zwischen verschiedenen quasi tetraedrisch koordinierenden Kationenpositionen keine zwingende experimentelle Evidenz. Schließlich ist aufgrund der obigen Ausführungen zu berücksichtigen, daß selbst wenn man ein derart detailliertes Bild der Kationenpositionen erhalten könnte, dieses insofern -insbesondere bei Gegenwart adsorbierter Wassermoleküle- unvollständig wäre, als nur der statische Aspekt des als dynamisch zu begreifenden Gleichgewichts der Kationenlokalisation wiedergegeben würde.

4.3 Experimentelles

4.3.1 Präparation der Zeolithproben

1) Vorbehandlung der NaX-Faujasite

Um die synthetisierten NaX-Faujasite von durch den Kristallisationsprozeß bedingten organischen Verunreinigungen zu befreien, wurden sie in einen Reaktor mit Fritte gebracht und im

Luftstrom (synthetische Luft, ca. 150 ml/min.) langsam ($2^{\circ}\text{C}/\text{min.}$) auf 400°C aufgeheizt und 10 h bei dieser Temperatur belassen.

Nach dem Abkühlen wurde das gleichmäßig weiße Zeolithpulver drei Tage im Exsikator über frisch destilliertem Wasser bei Raumtemperatur rehydratisiert.

ii) Dotierung

Die Dotierung der NaX-Zeolithe erfolgte aus einer Lösung von $\text{NiAc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{CoAc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck) acht Stunden auf einer Schüttelmaschine bei Raumtemperatur. Die maximale Konzentration der Austauschlösung war ca. 0.025 m, d.h. auf 10 g NaX (hydrat) wurden 250 ml 0.017 m NiAc -bzw. CoAc- Lösung zum Erreichen des maximalen Austauschgrades (ca. 18%) gegeben.

Nach dem Ionenaustausch wurde die überstehende farblose Lösung abgesaugt, der Zeolithansatz mit bidest. Wasser aufgefüllt und erneut geschüttelt, um Acetationen aus dem Faujasiten zu entfernen. Dieser Waschprozeß wurde über einen längeren Zeitraum fortgesetzt, indem mehrfach die Lösung erneuert wurde. Danach wurde der Zeolith trockengesaugt und 6h bei 80°C im Trockenschrank temperiert.

Höhere Austauschgrade wurden durch Mehrfachdotierung erhalten, wobei der erstmalig dotierte Zeolith nach dem Absaugen erneut mit frischer Dotierungslösung versetzt und 8h bei Raumtemperatur geschüttelt wurde. Die Bestimmung des Austauschgrades erfolgte direkt nach Aufschluß einer genau eingewogenen Zeolithprobe mit konc. HCl unter kurzem Aufkochen und geringfügiger Zugabe von Wasser. Die Eichlösungen wurden aus Lösungen von Kobalt- bzw. Nickelchlorid in Salzsäure präpariert, wobei

adäquate Mengen an NaX beigelegt wurden, um dem Matrixeffekt der Alumosilikat-Komponenten des Zeolithaufschlusses zu entsprechen. Die Berechnung der Trockeneinwaage erforderte eine Wasserbestimmung der Zeolithprobe durch langsames Aufheizen im Muffelofen auf 800°C. Für die AAS Bestimmungen wurde ein relativer Fehler von 5% gefunden. Da der Ionenaustausch bei pH=5 erfolgte, lagerten sich keine Hydroxide auf der äußeren Oberfläche der Zeolithkristalle ab.

Probenbezeichnung: Ni_nNaX (hydrat) bzw. Co_nNaX (hydrat)

Der Index n gibt die Zahl der Übergangsmetallionen pro Einheitszelle an.

iii) Dehydratation der Zeolithproben

Der vorgetrocknete Zeolith wurde auf eine Fritte überführt und im trockenen Strom aus synthetischer Luft für Ni_nNaX (hydrat) bzw. in einem trockenen, sauerstofffreien Argonstrom für Co_nNaX (hydrat) mit je 120 ml/min. langsam (2°C/min.) auf 400°C im shallow-bed aufgeheizt. Die Probe wurde ca. 5h bei dieser Temperatur belassen und anschließend im jeweiligen Gasstrom auf Raumtemperatur abgekühlt.

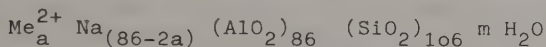
Probenbezeichnung: Ni_nNaX (400°C) bzw. Co_nNaX (400°C)

Vor ihrer spektroskopischen Charakterisierung wurden die Proben mehrere Tage über einer mit KCl (relative Luftfeuchtigkeit über der Lösung bei 20°C: 86%) gesättigten Lösung aufbewahrt. Der Wassergehalt der Zeolithe ließ sich durch deren

Erwärmung auf 800°C im Muffelofen ermitteln.

Eine Zusammenstellung von die Probe charakterisierenden Daten ist Tabelle 4.2 zu entnehmen.

Tabelle 4.2: Zeolithproben für die Spektroskopie der Dehydratation



Bezeichnung	Austausch- grad (%)	a Me ²⁺ u.c.	% H ₂ O (b. 800°C) 4h	m H ₂ O/ u.c.	H ₂ O/Me ²⁺
Co _{7.2} NaX	16.7	7.2	26.7	273.9	38.1
Co _{13.6} NaX	31.5	13.6	26.8	276.5	20.4
Co _{17.3} NaX	40.2	17.3	26.8	277.5	16.1
Co _{20.3} NaX	47.3	20.3	27.3	282.8	13.9
Ni _{6.2} NaX	14.3	6.2	26.4	269.0	43.7
Ni _{19.7} NaX	45.7	19.7	27.5	288.1	14.7

Bei einigen Faujasitproben wurden deren BET-Oberfläche in Bezug auf die Stickstoff Physisorptionskapazität bei 77K überprüft. Die resultierenden Ergebnisse deuten nicht auf einen Verlust an Probenkristallinität infolge des Austausches hin (Co_{13.6}NaX: 667m²/g; Co_{20.3}NaX: 674 m²/g; NaX: 650 m²/g).

4.3.2 Vorgehensweise bei der in-situ Spektroskopie des Dehydratationsprozesses

Es wurden Nickel und Kobalt ausgetauschte Faujasit-Einkristalle ($\text{Si/Al}=1,2$) mit einer Kantenlänge von 0,06 bis 0,09 mm verwendet. Die spektroskopierten Zeolithproben sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Für die Dehydratisierungsexperimente wurde die Temperatur stückweise linear variiert ($5^\circ\text{C}/\text{min.}$) in Schritten von ca. 25°C von Raumtemperatur bis etwa 350°C . Während der Dauer des Experimentes überstrich ein durch Molsieb (Linde 4A) getrockneter Strom (ca. 120 ml/min.) von synthetischer Luft ($20/21$ Vol % O_2 in N_2 ohne Kohlenwasserstoffe) bei Ni_nNaX bzw. Argon (99,997%) bei Co_nNaX die in der temperierbaren Küvette befindlichen Zeolith-einkristalle. Die Transmissionsspektren wurden 3 bis 5 Min. nach Erreichen der gewünschten Temperatur registriert. Die Aufnahme des Ausgangsspektrums bei Raumtemperatur erfolgte nach ca. 45 Min.

Die Zeitabhängigkeit des Spektrums bei konstanter Temperatur wurde bei $\text{Co}_{17,3}\text{NaX}$ überprüft. Danach konnte nur bei verhältnismäßig geringen Dehydratationstemperaturen (ca. 150°C) eine wenig signifikante Veränderung des Spektrums -registriert nach 15 Min. - relativ zu jenem nach Erreichen der gewünschten Temperatur beobachtet werden. Somit kann bei einer Meßzeit von etwa 6 Min. (1-fache Mittlung, 1000 Meßpunkte, 400 - 780 nm) bei Co_nNaX näherungsweise von einem quasi stationärem Zustand bei den spektroskopischen Messungen ausgegangen werden.

Die geringeren Intensitäten von Ni_nNaX erforderten demgegenüber eine 10-fache Mittelung je Spektralbereich (230 - 380 nm bzw. 370 - 800 nm) bei einer Dauer von ca. 10 Min. pro Messung. Die Zeitabhängigkeit des Spektrums bei konstanter Temperatur an ein und demselben Kristall wurde bei Ni_nNaX nicht systematisch überprüft. Allerdings wurden die Nickelspektren mehrfach reproduziert, wobei in einigen Fällen das jeweilige Spektrum erst ca. 10 Min. nach Erreichen der zugeordneten Temperatur registriert wurde. Der erhaltene Banden- und Intensitätsverlauf stimmt jedoch gut mit den in dieser Arbeit abgebildeten Spektren überein, die jeweils ca. 3-5 Min. nach Erreichen der Temperatur aufgenommen wurden. Man kann also auch bei Kristallen der allgemeinen Zusammensetzung Ni_nNaX näherungsweise von einem quasi stationären Zustand während der Messung ausgehen.

4.4 Dehydratation von Ni(II) ausgetauschten Faujasit-Einkristallen

4.4.1 Ergebnisse der Absorptionsspektroskopie

i) hydratisierte und dehydratisierte Proben

Abb. 4.2 ist der spektrale Verlauf eines $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ Einkristalls im hydratisierten (Spektrum a) bzw. dehydratisierten Zustand (Spektrum b) zu entnehmen.^{+) Die wasserhaltige Probe zeigt ein Maximum bei 400 nm und eine die grüne Farbe bewirkende breite Bande bei ca. 700 nm.}

Die Intensität dieses Übergangs konnte nicht gesichert gemessen werden, da die Quantenausbeuten des zur Verfügung stehenden

+) Anmerkung: In den Abbildungen bedeuten die Abkürzungen:

E: Extinktion
E(w.E.): Extinktion in willkürlichen Einheiten
1 kK = 1000 cm^{-1}

Photomultipliers (EMJ 9558 Q) sowie die Intensität der Lichtquelle (Wolfram) im langwelligen Spektralbereich deutlich abnehmen.

Der von Haß et al (89) für Ni_{17}NaX (hydrat) sowie Garbowski et al (90) für Ni_nNaX (hydrat)^{+))} mit der Mikrospektralphotometrie bzw. diffusen Reflexionsspektroskopie ermittelte Übergang bei ca. 260 nm wurde nicht mit vergleichbarer Intensität gefunden.⁺⁺⁾ Im UV-Teil des Spektrums kann außerdem eine relativ breite Bande mit Maximum bei 310 nm beobachtet werden.

Das Einkristallspektrum aus der dehydratisierten grau-violetten Probe $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C) zeigt eine intensive Flanke, auf der sich bei ca. 300 nm eine Schulter andeutet. Im sichtbaren Spektralbereich können drei relativ breite Maxima bei ca. 475, 575 und 620 nm mit schwächerer Intensität beobachtet werden und es wird eine vierte Bande bei ca. 535 nm vermutet. Reflexionsspektren mit vergleichbarer Bandenlage wurden von Olivier et al (91) für Ni_{10}CaX sowie von Garbowski et al (90) für Ni NaX bzw. $\text{Ni NaY}^{+})$ für Temperaturbereiche von 400 bis 500°C publiziert.

ii) Spektroskopie der Dehydratation

Abb. 4.3 bzw. Abb. 4.4a und 4.4b geben die Spektren von jeweils ein und demselben Einkristall aus Probe $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (hydrat) bei verschiedenen Dehydratationstemperaturen im ultravioletten bzw. sichtbaren Spektralbereich wieder.

Mit dieser Spektrenserie sollte es möglich sein, aus der Abfolge verschiedener Symmetrien der Ni(II) -Komplexe im Verlauf

+) Anmerkung: Der Austauschgrad wird nicht angegeben.
Nach einer Abschätzung ca. $\alpha = 60\%$

++) Anmerkung: Verwendetes Objektiv: Ultrafluar 10/0.20
(Arbeitsabstand 7.4 mm)
Kantenlänge des Kristalls: 0.08 mm

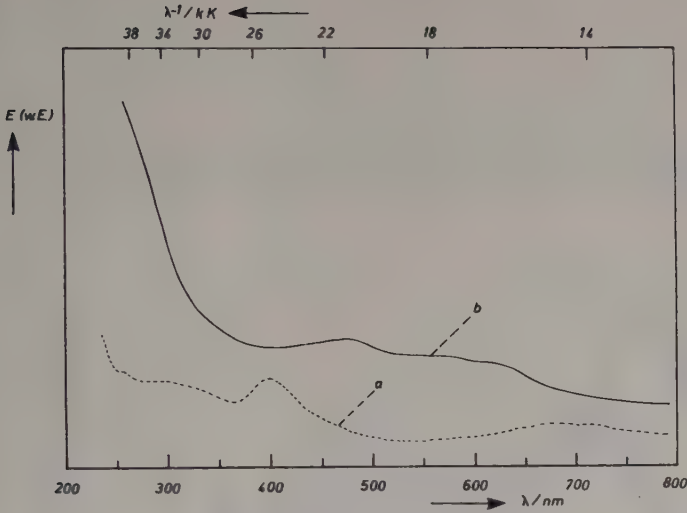


Abb. 4.2 Absorptionsspektren von Einkristallen
aus $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ bei Raumtemperatur

- a) $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (hydrat),
- b) $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380 °C)

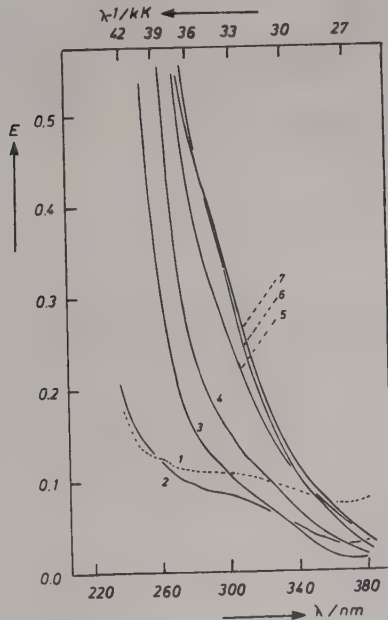


Abb. 4.3
Spektrenschär zur Dehydratation
von $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (hydrat)

- 1) 25 °C, 2) 50 °C,
- 3) 97 °C, 4) 148 °C,
- 5) 199 °C, 6) 249 °C,
- 7) 300 °C

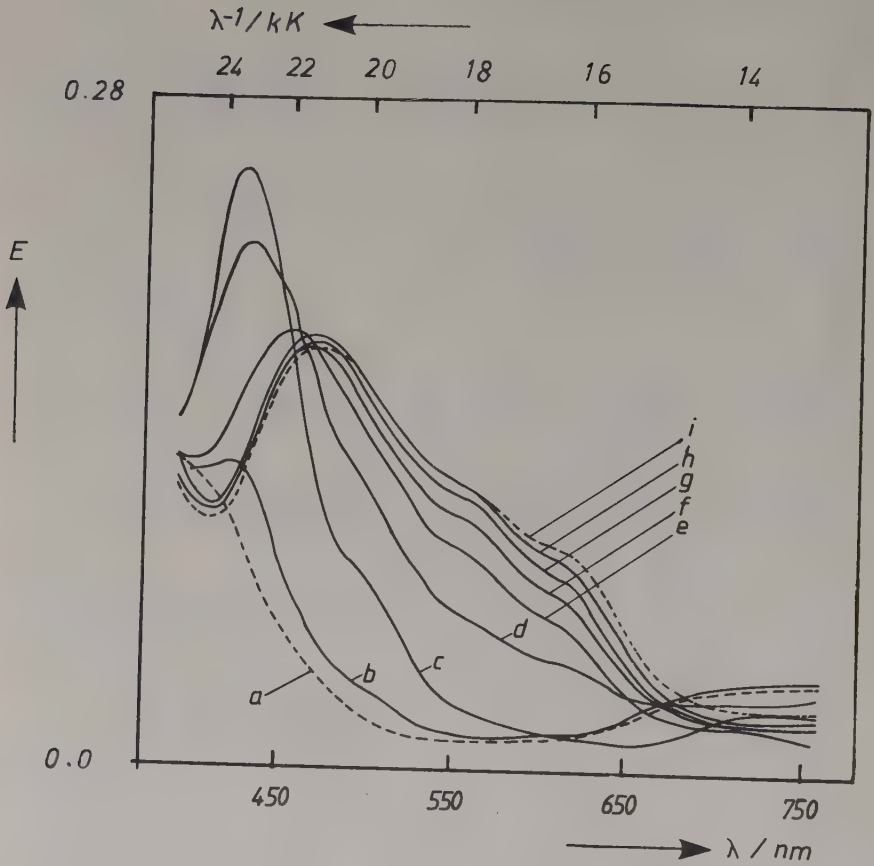


Abb. 4.4 a

Spektrenschär zur Dehydratation von
 $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (hydrat)

a) 30 °C, b) 67 °C, c) 94 °C, d) 106 °C,
e) 118 °C, f) 133 °C, g) 148 °C, h) 168 °C,
i) 188 °C,

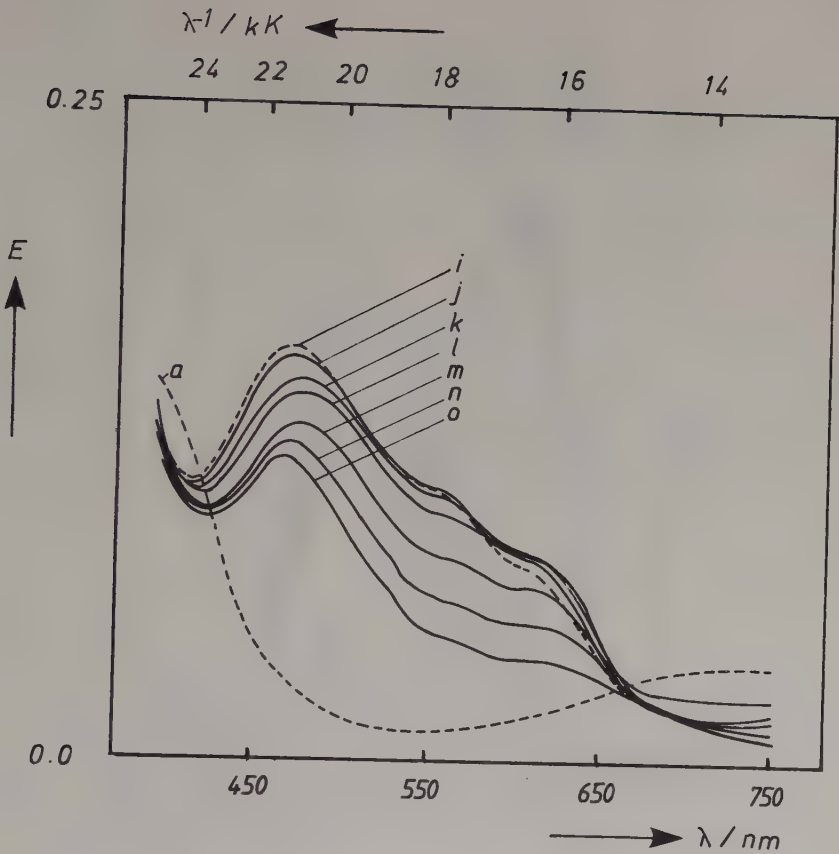


Abb. 4. 4 b Spektrenschar zur Dehydratation
von $Ni_{6.2}NaX$ (hydrat)

a) 30 °C, i) 188 °C, j) 208 °C, k) 227 °C
l) 246 °C, m) 269 °C, n) 288 °C, o) 306 °C

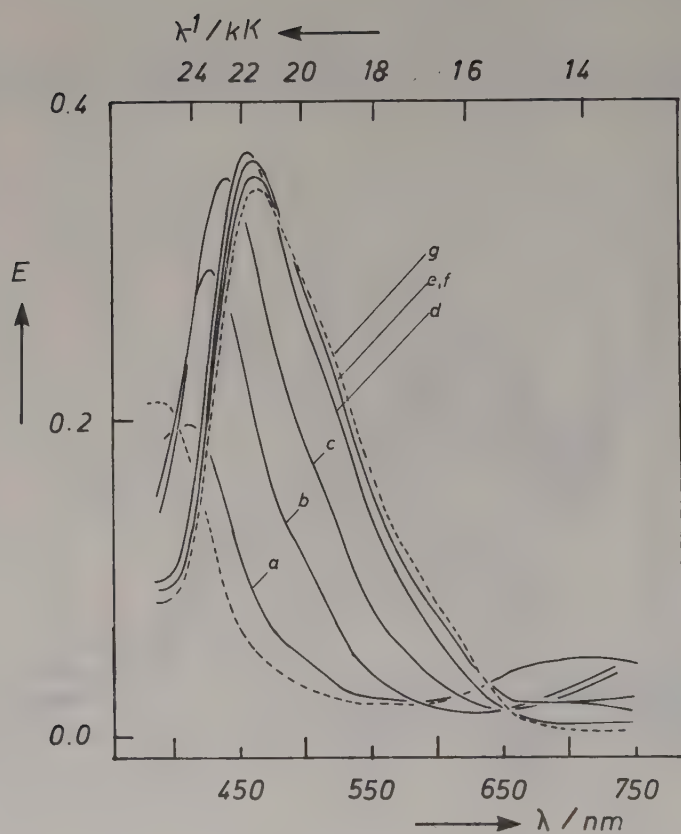


Abb. 4.5a

Spektrenschar zur Dehydratation
von $\text{Ni}_{19.7}\text{NaX}$ (hydrat)

--- Raumtemperatur

- | | | |
|------------|------------|-----------|
| a) 82 °C, | b) 94 °C, | c) 103 °C |
| d) 125 °C, | e) 147 °C, | f) 167 °C |
| g) 189 °C | | |

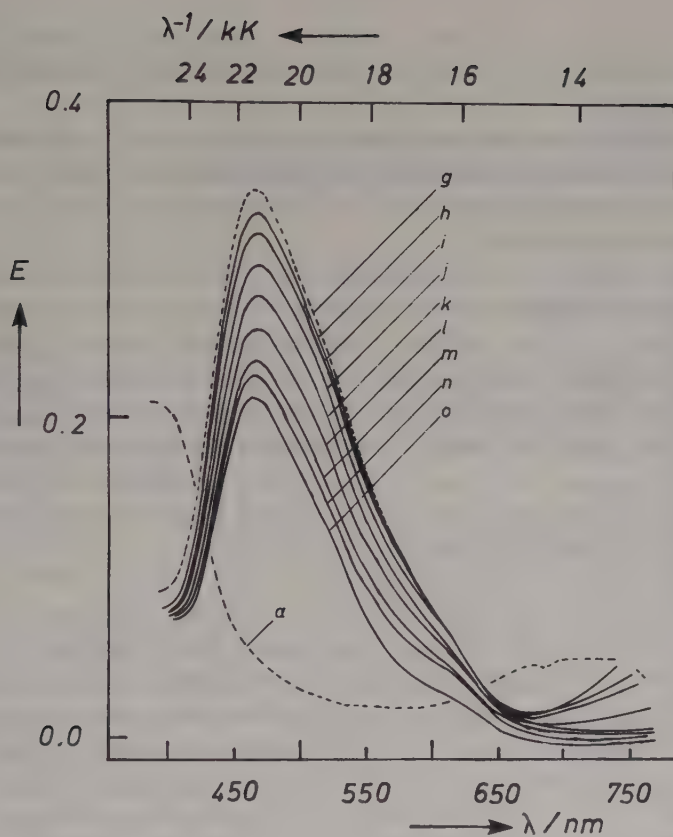


Abb. 4.5b Spektrenschar zur Dehydratation von $\text{Ni}_{19.7}\text{NaX}$ (hydrat)

- a) 25 °C, g) 189 °C, h) 207 °C,
 i) 227 °C, j) 245 °C, k) 267 °C,
 l) 288 °C, m) 305 °C, n) 325 °C,
 o) 355 °C

der Dehydratation besser das Spektrum von $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C) zu verstehen.

Zusätzlich wurde das Verhalten eines Einkristalls mit deutlich höherem Austauschgrad $-\text{Ni}_{19.7}\text{NaX}$ (hydrat)- im sichtbaren Spektralbereich registriert. Die Spektrenschar ist in Abb. 4.5a und 4.5b dargestellt.

Mit den Abbildungen lassen sich folgende Aussagen verbinden:

Bei 260 nm, also im Bereich des von Haß et al (89) registrierten Überganges für die Probe Ni_7NaX (hydrat) wurde auch bei geringen Dehydratationstemperaturen keine auf eine Bande hindeutende spektrale Änderung gefunden (Abb. 4.3). Demgegenüber bildet sich ab 200°C jene Schulter bei 300 nm heraus, die auch beim dehydratisierten $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C) Einkristall in Abb. 4.2, Spektr. b erkennbar ist.

Im sichtbaren Spektralbereich zeigt ein Überblick der Spektrenserie von $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ und $\text{Ni}_{19.7}\text{NaX}$ -Abb. 4.4a,b und Abb. 4.5 a,b-, daß nach Durchlaufen einer analogen Dehydratationsgeschichte zwar vergleichbare Bandenlagen, aber ein unterschiedliches Intensitätsverhalten auftritt. So bewirken geringe Dehydratationstemperaturen (ca. ab 70°C) die Herausbildung einer Bande bei 417 nm, die sich bathochrom so weit verschiebt, bis sie bei 160°C etwa die Lage des höherenergetischen Übergangs des dehydratisierten Zeolithen $-\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C)- erreicht. Dieser Shift kann für beide Austauschgrade beschrieben werden, wobei im Falle des geringeren $-\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ - ein relatives Intensitätsmaximum (426nm) schon bei geringeren Temperaturen (94°C) durchlaufen wird als bei dem höheren $-\text{Ni}_{19.7}\text{NaX}$ - (115°C , 456 nm).

Diese Absorption im Bereich von 410 - 470 nm wird im folgenden mit Bande I bezeichnet.

Die charakteristischen drei Übergänge für den dehydratisierten $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C) Einkristall sind schon bei 100°C für $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ deutlich erkennbar (ca. 470, 560, 617 nm) -Abb. 4.4a -.

Offensichtlich setzt sich das Spektrum für $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ bei 130°C nicht aus drei, sondern vier Banden zusammen. Der zusätzliche Übergang ist jene Absorption die schon bei ca. 67°C als Schulter (ca. 510 nm) auf Bande I registriert wird. Die Zusammensetzung des Spektrums aus mindestens vier Übergängen ist auch im entsprechenden Bandenverlauf der höherausgetauschten Probe bei 100°C erkennbar.

Gleichsinnig mit der Extinktionszunahme des Übergangs bei ca. 510 nm läßt sich die Entwicklung der verbleibenden zwei Banden bei zunehmender Intensität in beiden Proben feststellen. Während nun Bande I ab ca. 170°C an Intensität verliert, verhalten sich die drei Banden bei ca. 510, 560, 617 nm gegenläufig. Deren Intensität nimmt bis ca. 230°C zu bzw. bleibt gleich, ohne daß insbesondere für die Banden bei 560, 617 nm ein Shift beobachtet wird. Dies ist insbesondere bei $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ deutlich erkennbar (Abb. 4.4b). Nimmt man nun an, daß die vier Übergänge sich hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit ihrer Extinktionskoeffizienten gleichsinnig verhalten,⁺ so sollte das Spektrum des dehydratisierten $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ aus mindestens zwei Spezies (Spezie 1: 470+510 bzw. 470 nm; Spezie 2: 510+560+617 bzw. 560+617 nm) gebildet werden. Dies vermuten ebenfalls Olivier et al (91), wobei die entsprechenden Experimente

+) Anmerkung: Auf die Temperaturabhängigkeit paritätsverbotener Übergänge wird in Kap. 4.5.3 noch eingegangen.

noch nicht publiziert wurden. Dabei ist aus dem spektralen Verhalten ersichtlich, daß der Übergang nicht diskret von einer bestimmten Spezies 1 in Spezies 2 erfolgt sondern vermittelt über quasi ein Kontinuum von Strukturen, was auch in der bathochromen Verschiebung von Bande I deutlich wird.

4.4.2 Charakterisierung des hydratisierten Ni(II) ausgetauschten Faujasiten -Ni_{6.2}NaX (hydrat)-

a) Das Spektrum der hydratisierten Zeolithprobe -Ni_{6.2}NaX (hydrat)- ist vergleichbar mit jenem von oktaedrisch koordinierten Ni(H₂O)₆²⁺ Komplexen in wäßriger Lösung (102)
-Ni(H₂O)₆²⁺: 394 nm ($\epsilon = \log 0.318$), ca. 714 nm ($\epsilon = \log 0.706$) - .

Die Ligandenfeldtheorie für Ni(II)-Komplexe der Symmetrie O_h sagt drei spinerlaubte Übergänge voraus, von denen der hochenergetische $^3A_{2g} (^3F) \rightarrow ^3T_{1g} (^3P)$ der Bande bei ca. 400 nm im Einkristallspektrum entsprechen sollte, während die breite Bande mit Schwerpunkt bei ca. 700 nm dem Übergang $^3A_{2g} (^3F) \rightarrow ^3T_{1g} (^3F)$ zugeordnet werden kann.

Im Spektrum von Ni(H₂O)₆²⁺ werden statt einer breiten Bande zwei nahe beieinanderliegende Maxima beobachtet, die auf Spin-Bahn-Kopplung zurückgeführt werden, wobei der $^3T_{1g} (^3F)$ mit dem $^1E_g (^1D)$ -Term mischen. Beide Terme liegen bei dem durch 6 H₂O gegebenen Ligandenfeld energetisch eng benachbart. Bei stärkeren Ligandenfeldern sind sie soweit getrennt, daß keine wesentliche Kopplung auftritt und nur eine Bande beobachtet wird (103).

Der niederenergetische Übergang $^3A_{2g} (^3F) \rightarrow ^3T_{2g} (^3F)$ sollte im nahen IR (ca. 1100 nm) absorbieren und kann im zur Verfü-

gung stehenden Spektralbereich nicht gefunden werden. Erwartungsgemäß können Sendoda et al (92) an hydratisierten Ni NaX ($\alpha = 30\%$) Zeolithpulvern eine Bande bei ca. 1149 nm registrieren bei einem im sichtbaren Spektralbereich analogen Bandenverlauf zum Einkristallspektrum von $\text{Ni}_{6,2}\text{NaX}$ (hydrat).

Unter Zugrundelegung der vorgeschlagenen Bandenzuordnung läßt sich aus dem entsprechenden Tanabe-Sugano-Diagramm (Abb. 4.6) ein Dq- bzw. B-Wert für den oktaedrisch koordinierten Nickelkomplex in der Zeolithmatrix ermitteln. Eine gewisse Unsicherheit in der Berechnung ergibt sich deshalb, da nur zwei spin-erlaubte Übergänge für die Anpassung registriert werden konnten und die Überprüfung mit der energetischen Lage des dritten deshalb ausbleiben muß. Ferner ist die Lage des Maximums der breiten Bande bei 700 nm aufgrund der eingangs erwähnten experimentellen Einschränkungen nicht zweifelsfrei.

Bei Zugrundelegung von Maxima bei 400 bzw. 700 nm folgen dann die Werte $B \approx 927 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $Dq \approx 844 \text{ cm}^{-1}$. Diese stimmen gut mit dem Lösungsspektrum des $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ - $B \approx 940 \text{ cm}^{-1}$, $Dq \approx 850 \text{ cm}^{-1}$ (105-1) - überein. Innerhalb der erwähnten Unsicherheiten sind die oktaedrisch koordinierten Nickelionen von $\text{Ni}_{6,2}\text{NaX}$ in der hydratisierten Zeolithmatrix also durch eine Ligandenfeldstärke bzw. Bindungskovalenz charakterisiert, die vergleichbar ist zu jener des Nickelhexaquo-Komplexes in Lösung.

b) Haß et al (89) führen das Einkristallspektrum von Ni_7NaX (hydrat) auf einen sechsfach koordinierten Ni(II) komplex mit D_{4h} -Symmetrie zurück. Als hierfür charakteristisch wird die von ihnen registrierte hochenergetische Bande bei ca. 260 nm hervorgehoben, die auch aus Intensitätsgründen auf den spin-erlaubten Übergang $^1A_{1g} (^1D) \rightarrow ^1A_{1g} (^1G)$ zurückgeführt wird. Als

Abb. 4.6 Tanabe-Sugano-Diagramm
für $d^8 - O_h^-$
 $C = 4.709 B$
aus: Haberditzl(104)

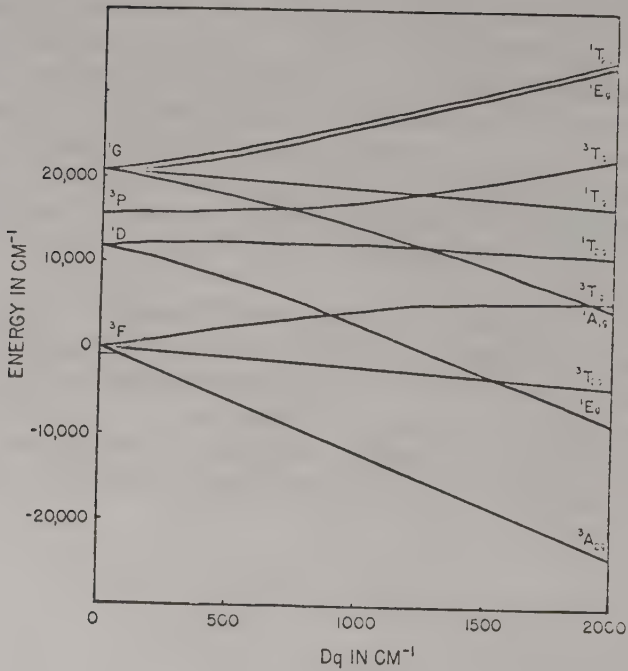
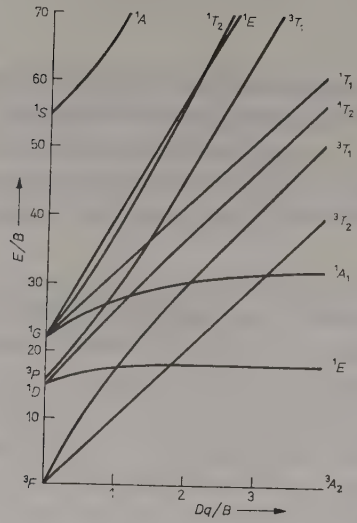


Abb. 4.7 Orgel-Diagramm für $Ni(II)-O_h^-$
aus: Orgel (136)

Modellverbindungen dienen dabei drei kristalline Nickelsätze, bei denen mit Röntgenbeugung eine tetragonale $\text{-Ni SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; beide D_{4h} -Symmetrie- bzw. rhombische Verzerrung- $\text{Ni (CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; D_{2h} -Symmetrie- der oktaedrisch koordinierenden Liganden nachgewiesen wurde.^{+))}

Alle drei Modellkomplexe zeigen, ebenso wie die Probe $\text{-Ni}_{7.2}\text{NaX (hydrat)-}$ im Einkristallspektrum eine ausgeprägte Bande bei ca. 260 nm.

Allerdings wird die von Haß et al (89) für die drei Modellkomplexe getroffene Bandenzuordnung unter Annahme einer D_{4h} -Symmetrie mit einem Singlettgrundterm als nicht zwingend angesehen sondern hier für einen Triplettgrundzustand argumentiert.

Vergrößert man den axialen Ligandenabstand bei $\text{Ni SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, so erreicht man im Grenzfall eine Vierfachkoordination, ohne daß die Molekülsymmetrie (D_{4h}) sich ändert. Zwar sind die in-plane Abstände dieser dann vierfach mit Sauerstoff koordinierten Ni(II)-Komplexe relativ groß, um einen Singlettgrundterm zu erhalten, allerdings argumentieren Haß et al (89) in Anlehnung an Hartmann et al (106), daß ein Singlettgrundterm durch Verringerung der effektiven Ladung des Ni(II) resultieren kann.

Gleichwohl läßt sich diese Argumentation nicht unmittelbar auf die drei Modellkomplexe übertragen. Diese weisen zwar eine Verzerrung nach D_{4h} bzw. D_{2h} auf, allerdings sind sie sechsfach koordiniert. Hartmann et al (106) beziehen sich jedoch auf vierfach koordinierte Ni(II)-Komplexe .

Ligandenfeldtheoretische Berechnungen zeigen, daß ein Singlettgrundzustand bei sechsfach koordinierten Ni(II)-Komplexen mit D_{4h} - bzw. D_{2h} -Symmetrie nur erhalten werden kann, wenn

^{+))} Anmerkung: interatomare Abstände

$$\text{i) Ni SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad \text{Ni-H}_2\text{O} = 2.04, 2.04; 2.02\text{\AA} \quad (107)$$

$$\begin{aligned} \text{ii) Ni(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \quad & \text{Ni-O(1)} = 2.067\text{\AA} \\ & \text{Ni-H}_2\text{O(1)} = 2.081\text{\AA} \\ & \text{Ni-H}_2\text{O(2)} = 2.048\text{\AA} \end{aligned} \quad (108)$$

$$\begin{aligned} \text{iii) NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad & \text{Ni-O(1)} = 2.1\text{\AA}_0(4x) \\ & \text{Ni-Cl} = 2.38\text{\AA}(2x) \end{aligned} \quad (109)$$

die Abstände der axialen Liganden beträchtlich größer sind als die Oktaederabmessungen bzw. deren Dipolmoment deutlich geringer ist als jenes der in-plane Liganden (110). Dies ist jedoch bei $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aufgrund der ermittelten Abstände nicht der Fall (s.o.). Somit ist hier bei sechsfacher Koordination ein Ansteigen der Energie des niedrigsten Singlettzustandes und eine energetische Abnahme des niedrigsten Triplettzustandes zu erwarten, d.h. $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nähert sich energetisch der O_h -Symmetrie an, was es unter diesen Bedingungen sehr erschwert, einen Singlett-Grundzustand zu erhalten. Diese Überlegung wird gestützt durch Absorptionsspektren an kristallinem $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auch bei tiefen Temperaturen (112, 113), deren Banden sich sehr gut als spinerlaubte Triplett-Übergänge deuten lassen, wobei die Verzerrung des Ligandenfeldes nur eine geringfügige Aufspaltung der O_h -Terme um 150 - 200 cm^{-1} bewirkt.

Die Autoren bemerken allerdings einschränkend, daß insbesondere bei $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eine D_{4h} -Symmetrie mit Singlettgrundzustand vorliegen sollte, da hier die entsprechende Bande bei 260 nm eine größere Intensität als bei $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aufweist. Allerdings sind strenggenommen die Bindungsabstände bei $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nicht mit einer D_{4h} -Symmetrie sondern mit D_{2h} -Symmetrie vereinbar. Vernachlässigt man den Unterschied im Bindungsabstand der in-plane koordinierenden Wassermoleküle und nimmt einen mittleren Abstand von beispielsweise 2.065 Å an, so ist aufgrund der benachbarten Stellung von Acetat und Wasser in der spektrochemischen Serie entsprechend der obigen Argumentation gleichfalls ein Triplettgrundterm zu erwarten. In diesem Zusammenhang sei zum Vergleich auch auf den Diaquo-komplex des Bis(Salicylaldehydato)Nickel(II)- D_{2h} -Symmetrie-

verwiesen. Dieser Komplex ist axial mit zwei Wassermolekülen (Nickel-Sauerstoff Abstand: $2.041\text{\AA}$) koordiniert und der Abstand zu den in-plane koordinierenden Sauerstoffatomen ist etwa gleich (2.019 bzw. $2.023\text{\AA}$ (114)). Maki (115) und Ferguson (116) beschreiben das spektrale Verhalten dieses paramagnetischen Komplexes in jedem Fall ausgehend von einem Triplettgrundterm.

Diese Überlegungen werden gestützt durch die experimentellen mittleren Molsuszeptibilitäten (χ_{mol}) von Pulverproben der drei Modellverbindungen.⁺ Die hieraus ableitbaren magnetischen Momente stehen in guter Übereinstimmung mit entsprechenden Werten von Ni(II)-Komplexen mit quasi O_h -Symmetrie und einem Triplettgrundzustand $-n_{\text{exp}}:2.9-3.3$ (117)-.

+) Anmerkung: $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 $\chi_{\text{mol}} = 4482 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$ bei 290.4 K -Curie-
 Temperatur: $6 \text{ K} - (1) \rightarrow n_{\text{exp}} = 3.19$

$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 $\chi_{\text{mol}} = 4350 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$ bei 303 K (2)
 $n_{\text{exp}} = 3.25$

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 $\chi_{\text{mol}} = 4010 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$ bei 290 K -Curie-
 Temperatur: $7 \text{ K} - (3) \rightarrow n_{\text{exp}} = 3.01$

- 1) A.Serres; Ann.Phys.(Paris) 20,441 (1933)
- 2) A.Mookherji; Indian J.Phys. 20(1946) 9/20,10/1
- 3) T.Maseda, M.Date; J.Phys.Soc.Japan, 13,175(1958)

Die mittleren Molsuszeptibilitäten sowie Literaturzitate wurden "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie" (Aufl. 1966, Nr. 57, Nickel, Teil B, Lieferung 2+3) entnommen.

In diesem Zusammenhang sind auch die magnetischen Momente von solchen Zeolithproben aufschlußreich, die mit den spektroskopierten Faujasit-Einkristallen in Beziehung gesetzt werden (89, 119). Diese sind sogar höher $-\text{Ni}_{4.7}\text{NaX (hydrat)}$: $n_{\text{exp}}=3.4$ bzw. $\text{Ni}_{17}\text{NaX (hydrat)}$: $n_{\text{exp}}=3.6$ (118, 119)- als jene für reine O_h -Symmetrie und somit ebenfalls nicht unmitelbar mit einem Singlettgrundzustand vergleichbar.

Aufgrund der dargelegten Ausführungen ist es bei zugrundegelegter D_{4h} -Symmetrie der Ni(II) -Ionen im Zeolithen sinnvoll, nicht von einem Singlett- sondern von einem Tripletgrundzustand bei Raumtemperatur auszugehen.

Bei allen von mir gemessenen Einkristallen aus der Probe $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX (hydrat)}$ war die Intensität der Bande bei 260 nm immer deutlich geringer als bei jenem von Haß et al (89) publizierten Spektrum des $\text{Ni}_{17}\text{NaX (hydrat)}$. Die Spektren können dann in erster Näherung durch eine O_h -Symmetrie beschrieben werden, wobei die Bande bei 260 nm spinverbotenen Übergängen nach 1E_g bzw. $^1T_{2g} (^1D, ^1G)$ entspricht. Die breite Bande bei ca. 310 nm (Abb. 4.2, Spektr.a) liegt energetisch im Bereich des spinverbotenen Übergangs nach $^1T_{1g} (^1G)$. Inwieweit diese Nickelkomplexe verzerrt sind -beispielsweise nach D_{4h} mit einem Tripletgrundzustand - sollte sich aufgrund der großen Halbwertsbreite der spinerlaubten Banden durch Tieftemperatur-spektroskopie absichern lassen.

4.4.3 Charakterisierung der Ni(II) -Komplexe im Verlauf der Dehydratation

a) Dehydratation bis ca. 160°C -Spezie 1-

i) Bei relativ geringen Dehydratationstemperaturen wurde in beiden Proben $-\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$, $\text{Ni}_{19.7}\text{NaX}$ - die Herausbildung einer

Bande bei ca. 417 nm beobachtet, die sich bis ca. 160°C bathochrom verschiebt, wobei relativ hohe Intensitätswerte durchlaufen werden. Diese Absorption wurde eingangs als Bande I bezeichnet. Der ihr zugrundeliegende Ni(II)-Komplex (Spezie 1) verursacht möglicherweise auch die breite Schulter bei ca. 510 nm. Ferner kann nicht ausgeschlossen werden, daß dieser Komplex auch im Bereich von 650-750 nm ein Absorptionsverhalten zeigt, sodaß das Bandenverhalten in diesem Bereich nicht unmittelbar auf eine Abnahme von oktaedrisch koordinierten Nickelkomplexen aus den hydratisierten Proben $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (hydrat) bzw. $\text{Ni}_{19.7}\text{NaX}$ (hydrat) zurückführbar ist.

Eine Interpretation von Bande I sollte sowohl ihrer bathochromen Verschiebung als auch der relativ hohen Intensität des Übergangs Rechnung tragen. Eine Abschätzung für $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$, bzw. $\text{Ni}_{19.7}\text{NaX}$ liefert im Temperaturbereich von 140-160°C für den Extinktionskoeffizienten einen Wert von ca. $\epsilon = 30-50 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, sofern sämtliche Nickelionen in der entsprechenden Koordinationssymmetrie vorliegen. Dieser Wert ist höher, als er gewöhnlich für Nickel(II)komplexe mit O_h -Symmetrie beobachtet wird ($\epsilon = 1-10 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Aufgrund der hohen Intensität von Bande I wäre denkbar, daß die zugrundeliegende Nickelspezie eine Vierfachkoordination mit T_d -Symmetrie aufweist. Man kann dann deren Dq-Wert unter Zugrundelegung des von Liehr et al (120) entwickelten Energiediagramms für Ni(II) in T_d -Symmetrie abschätzen. Dieses Diagramm ist in Abb. 4.8 dargestellt. Die Banden bei 435 nm bzw. 23474 cm^{-1} und 650-750 nm bzw. $15385 - 13333 \text{ cm}^{-1}$ lassen sich nur mit den Triplett-Triplettübergängen ${}^3\Gamma_1 \rightarrow {}^3\Gamma_{1,3,4,5}$ bzw. ${}^3\Gamma_1 \rightarrow {}^3\Gamma_{2,3,4,5}$ vereinbaren.^{+) Der zugeordnete Dq-Wert ist}

+) Anmerkung: Ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung sind dies die Übergänge:

$${}^3\text{T}_1 ({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1 ({}^3\text{P}) \text{ bzw. } {}^3\text{T}_1 ({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_2 ({}^3\text{F})$$

allerdings sehr hoch: $Dq \approx \text{ca. } 1300 \text{ cm}^{-1}$. Die nach 470 nm bathochrom verschobene Bande I ist ebenfalls mit einem Dq -Wert verbunden ($\text{ca. } 1100 \text{ cm}^{-1}$), der als zu hoch angesehen werden muß, da er jenen für oktaedrisches Ni(II) mehr oder weniger übertrifft. Es gilt näherungsweise für den Zusammenhang des Dq -Wertes bei oktaedrischer bzw. tetraedrischer Koordination (gleiche Abstände und Ladungen vorausgesetzt): $Dq(T_d) \approx 4/9 Dq(O_h)$; z.B. $\text{Ni(H}_2\text{O)}_6^{2+}$: $Dq = 850 \text{ cm}^{-1}$.

Es ist aufgrund des hohen Dq -Wertes somit sehr unwahrscheinlich, daß Bande I auf eine vierfachkoordinierte Spezies mit T_d -Symmetrie zurückführbar ist.

In diesem Zusammenhang sind auch die magnetischen Momente von hinsichtlich der Dehydratationstemperatur und des Austauschgrads vergleichbaren, mikrokristallinen Proben aufschlußreich. Bei T_d -Symmetrie wäre zu erwarten, daß die magnetischen Momente gegenüber den hydratisierten Proben bis 160°C deutlich zunehmen, da die Intensität von Bande I ebenfalls steigt. Die Änderung ist jedoch wenig signifikant - $\text{Ni}_{4.7}\text{NaX}$ (hydrat): $n_{\text{exp}} = 3.46$; Ni_{17}NaX (hydrat): $n_{\text{exp}} = 3.61$; $\text{Ni}_{4.7}\text{NaX}$ (157°C): $n_{\text{exp}} = 3.51$; Ni_{17}Na (150°C): $n_{\text{exp}} = 3.71$ (118) -.

Ferner zeigen Ni(II) -Ionen, die über vier Sauerstoffatome tetraedrisch koordiniert sind, zwei bis drei Banden im deutlich langwelligen Spektralbereich (500–650 nm) und eine Symmetrierniedrigung dieser Komplexe von T_d nach C_{3v} bzw. C_{2v} führt zu keinen signifikanten Abweichungen in ihrem Adsorptionsverhalten (s.u.).

Die dargestellten Gründe führen dazu, im folgenden von T_d abweichende Koordinationssymmetrien vorgeschlagen, die eher mit dem spektralen Verhalten von Bande I und den Suszeptibilitätswerten kompatibel erscheinen.

ii) Man kann davon ausgehen, daß bei zunehmender Dehydratationstemperatur die Wassermoleküle des $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ partiell durch Sauerstoffatome der Zeolithmatrix substituiert werden. Nimmt man weiterhin eine sechsfache Koordination der $\text{Ni}(\text{II})$ -Ionen an, so sind beispielsweise die in Abb. 4.9 dargestellten Komplexe denkbar.

Das $\text{Ni}(\text{II})$ -Ion ändert hierbei zwar seine Symmetrie nicht aber seine Koordinationszahl.

Man kann derartige sechsfachkoordinierte Komplexe näherungsweise im Rahmen der O_h -Symmetrie beschreiben, wobei man den mittleren Dq-Wert eines jeweiligen Komplexes entsprechend der Regel für die mittlere Umgebung eines oktaedrischen Komplexes⁺⁾ mit Mischkoordination -hier: $\text{Ni}(\text{II}) (\text{H}_2\text{O})_{6-n} \text{O}_n$ - abschätzt. Dabei wird angenommen, daß der mittlere Dq-Wert des gemischten Komplexes sich additiv aus den jeweiligen Anteilen der reinen Komplexe $-\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ und NiO_6 - ergibt.

Beschreibt man nun das Verhalten von Bande I im Rahmen der O_h -Symmetrie, so sollte sie dem Übergang ${}^3\text{A}_{2g} ({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g} ({}^3\text{P})$ zugeordnet werden. Die bathochrome Verschiebung von Bande I ist nach dem Orgel-Diagramm (vgl. Abb. 4.7) auf eine abnehmende mittlere Ligandenfeldstärke zurückführbar. Letzteres bedeutet entsprechend der obigen Regel, daß die Sauerstoffatome des Zeolithgerüsts ein deutlich geringeres Feld auf das $\text{Ni}(\text{II})$ -Ion ausüben als die Wassermoleküle.

In diesem Zusammenhang sind die von Gallezot et al (96) mit Röntgenbeugung erhaltenen Ergebnisse aufschlußreich. Sie können bei $\text{Ni}_{14}\text{Na}_{23}\text{H}_5\text{Y}$ und mittleren Dehydratationsgraden einen oktaedrischen Komplex der Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{O}_3$ in S_1 , nachweisen. Die Nickel-Sauerstoff Abstände unterscheiden sich deut-

+) Anmerkung: Regel der mittleren Umgebung (105-2):

$$\text{Dq}((\text{MA}_n\text{B}_{6-n})) \approx \frac{n}{6} \text{Dq}((\text{MA}_6)) + \frac{6-n}{6} \text{Dq}((\text{MB}_6))$$

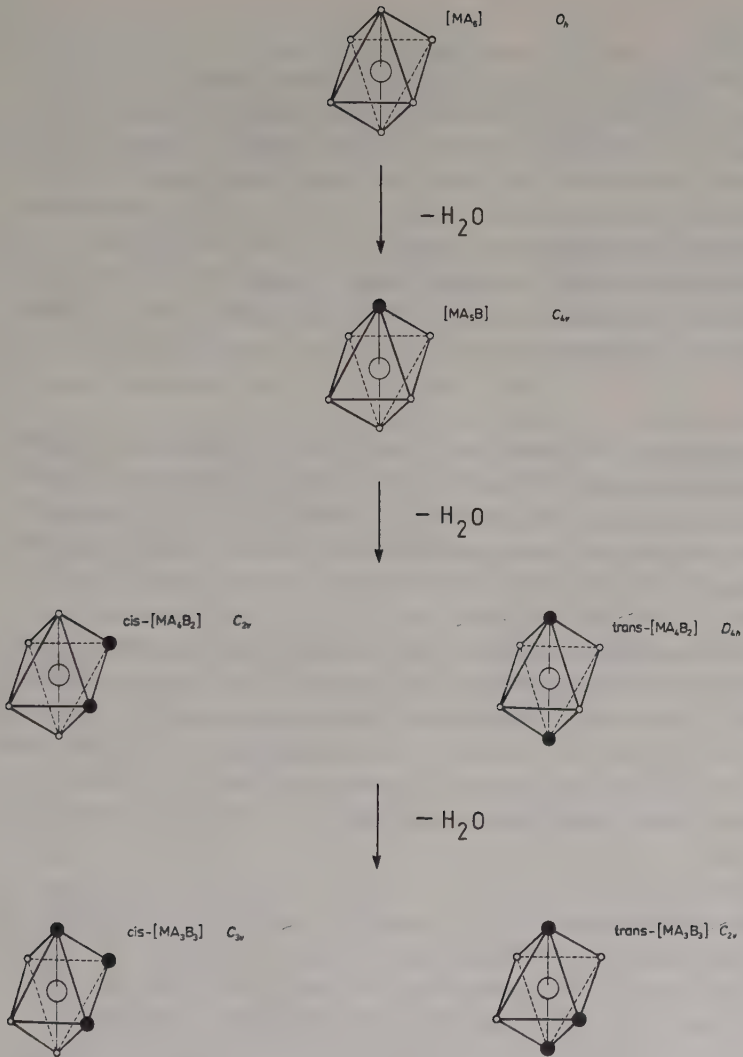


Abb. 4.9 Symmetrien von Komplexen mit der Koordinationszahl 6

- Sauerstoffatom des Faujasitgerüsts
- Sauerstoffatom des Wassermoleküls

lich: $\text{Ni-OH}_2: 2.25\text{\AA}$; $\text{Ni-O}_Z: 2.6\text{\AA}$. Die Nickel-Sauerstoff-Abstände bei $\text{Ni SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sind beträchtlich kürzer: $\text{Ni-OH}_2: 2.02\text{\AA}$ (107). Da das Spektrum von $\text{Ni SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hinsichtlich der spin-erlaubten Übergänge recht gut mit jenem von $\text{Ni(H}_2\text{O)}_6^{2+}$ übereinstimmt (112), kann geschlossen werden, daß die abnehmende Ligandenfeldstärke im Mischkomplex auch auf vergrößerte Bindungsabstände Ni-OH_2 zurückführbar ist. Es ist also nicht möglich, zur Berechnung des mittleren Dq-Werts jene Ligandenfeldstärke zu verwenden, die das Ni(II)-Ion im $\text{Ni(H}_2\text{O)}_6^{2+}$ spürt.

Die sechsfach koordinierten Mischkomplexe können wie eingangs gezeigt zwar Symmetrien aufweisen, die bei tetraedrisch koordinierten Ni(II)-Ionen beobachtet werden (C_{2v} , C_{3v}), allerdings sind die Dq-Werte beträchtlich größer, was auf deren sechsfache Koordination entsprechend der vorhergehenden Diskussion zurückführbar ist.

Bei Berücksichtigung der Symmetrie dieser sechsfach koordinierten Komplexe läßt sich auch die relativ hohe Intensität von Bande I erklären. Sie besitzen ähnlich den vierfach koordinierten Ni(II)-Ionen mit T_d -, C_{3v} -, C_{2v} -Symmetrie kein Inversionszentrum. Derartige Komplexe weisen im allgemeinen größere Extinktionskoeffizienten als solche mit Symmetriezentrum auf (121).

Es sei abschließend darauf hingewiesen, daß sich ein mit Bande I vergleichbarer spektraler Verlauf ergibt, wenn man ein $\text{Ni(II)-haltiges LiNO}_3\text{-KNO}_3$ Eutektikum bei 160°C mit LiCl-KCl versetzt (122). Die bathochrome Verschiebung des Übergangs

${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ von ca. 420 nach 470 nm wird von Gruen et al (122) darauf zurückgeführt, daß die im Eutektikum effek-

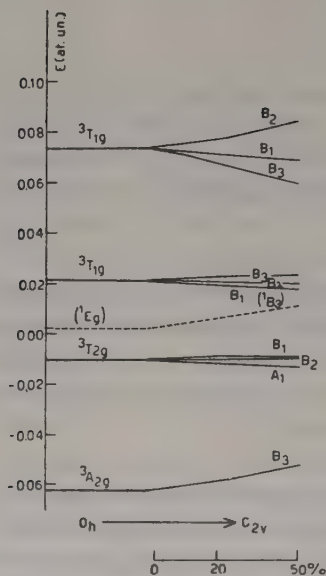
tiv oktaedrisch koordinierenden Sauerstoffatome partiell durch die schwächeren Chlor-Ionen ersetzt werden.^{+) Dabe} wird das für tetraedrisch koordiniertes $(\text{NiCl}_4)^{2-}$ charakteristische Bandensystem (610(sh)+655+705 nm) erst bei höheren Reaktionstemperaturen beobachtet.

iii) Während im vorhergehenden Teil der prinzipielle Verlauf von Bande I im Rahmen der O_h -Symmetrie beschrieben wurde, soll im folgenden versucht werden, unter Berücksichtigung konkreter Symmetrien ein detaillierteres Verständnis des spektralen Verhaltens der Bande zu erhalten.

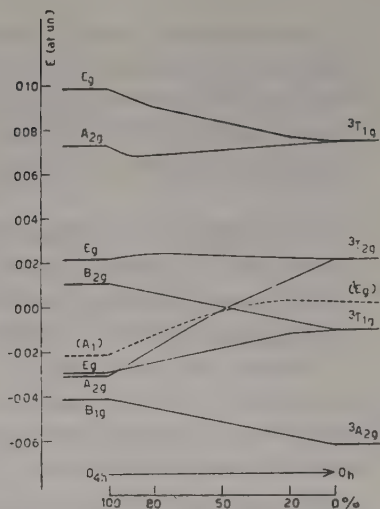
Beispielsweise kann man eine bathochrome Verschiebung des ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ Überganges in oktaedrischen Komplexen erhalten, wenn von O_h -nach C_{2v} -Symmetrie übergegangen wird. Ersetzt man zwei Koordinationsstellen des Oktaeders in cis Stellung durch relativ schwächere Liganden, so kann aus dem in Abb. 4.10 dargestellten Termschema das spektrale Verhalten dieses Komplexes extrapoliert werden.

Aus der Abbildung geht hervor, daß der Grundzustand (${}^3A_{2g}$ bzw. 3B_3) mit abnehmender Feldstärke der in cis Stellung koordinierenden Liganden energetisch destabilisiert wird, während die Aufspaltung des angeregten Zustandes (${}^3B_2 + {}^3B_1 + {}^3B_3$) größer wird. Der Übergang ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ - O_h -Symmetrie - sollte also bei C_{2v} -Symmetrie in drei Banden aufspalten, von denen zwei sich deutlich bathochrom verschieben, während die dritte in ihrer Lage etwa mit der Bande des ungestörten Komplexes übereinstimmen sollte, da sie näherungsweise parallel zum Grundzustand verläuft. Die Größe der Aufspaltung ist dann ein Maß für den Feldstärkenunterschied der beiden Ligandenarten (Sauerstoff des Zeolithen, bzw. Wassermoleküls).

+) Anmerkung: Eine detaillierte Diskussion der sich bathochrom verschiebenden Bande bei 420-470 nm führen Gruen et al (122) nicht.



- Term system (triplets + the lowest singlet) of Ni^{++} -ion in a ligand field of symmetry changing from purely octahedral (O_h , extreme left) to cis-octahedral (C_{2v} , right); the figures on the axis of the abscissae indicate progressive weakening of two cis-ligands.



- Term system (triplets + the lowest singlet) of Ni^{++} -ion in a ligand field of symmetry changing from planar tetragonal (D_{4h} , extreme left) to octahedral (O_h , extreme right); the figures on the axis of the abscissae indicate (from right to left) progressive weakening of two trans-ligands.

Abb. 4.10

aus Furlani et al (123)

Abb. 4.11

aus Furlani et al (123)

Dieser Unterschied in der Aufspaltung ist nicht so groß, wenn parallel zur Abschwächung der Liganden in cis Stellung eine Verringerung der Feldstärke aller übrigen Liganden etwa durch Vergrößerung des Bindungsabstandes (s.a) auftritt. Insbesondere sollte sich der höherenergetische 3B_3 Term dann ebenfalls energetisch absenken.

Ein analoges Verhalten kann beschrieben werden, wenn die O_h -Symmetrie durch Abschwächung der axialen Liganden (trans Stellung) in die D_{4h} -Symmetrie überführt wird. Der angeregte Term

${}^3T_{1g}$ - O_h -Symmetrie- spaltet bei diesem Wechsel der Symmetrie nach D_{4h} in zwei Terme (${}^3E_g + {}^3A_{2g}$) auf, wobei auch hier der angeregte Zustand 3E_g energetisch etwa parallel zum Grundzustand verläuft (vgl. Abb. 4.11).

Das spektrale Verhalten von Bande I läßt sich dann auf einen sechsfach koordinierten Komplex mit C_{2v} bzw. D_{4h} -Symmetrie zurückführen, wenn dessen Abweichung von O_h -Symmetrie als nicht sehr groß aufgrund einer sich abschwächenden Feldstärke aller Liganden anzusehen ist. Dies wird darauf zurückgeführt, daß andernfalls eine deutliche Aufspaltung des Übergangs ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ $-O_h$ -Symmetrie- infolge des Symmetriewechsels beobachtet werden sollte. Diese ist allerdings wenig ausgeprägt. In Abb. 4.4a, Spektr. c, d können gewisse Bandenverbreiterungen bei ca. 430 bzw. 450 nm auf den jeweils höherenergetischen 3B_2 bzw. 3E_g Term - C_{2v} bzw. D_{4h} -Symmetrie- zurückgeführt werden.

Ordnet man demgegenüber die Bande bei ca. 510 nm je nach Symmetrie (C_{2v} bzw. D_{4h}) dem jeweils niederenergetischen Aufspaltungstermen zu (${}^3B_1 + {}^3B_3$ bzw. ${}^3A_{2g}$) und spezifiziert das Maximum von Bande I als den jeweils höherenergetischen Aufspaltungsterm, so führt dies insofern zu einem Widerspruch als nach Abb. 4.10 bzw. 4.11 beide Übergänge sich prozentual um etwa vergleichbare Energiebeträge verringern sollten. Dies ist offensichtlich nicht der Fall, da die breite Bande bei ca. 510 nm sich kaum bathochrom verschiebt. Es wird deshalb angenommen, daß die schon bei geringen Dehydratationstemperaturen (60°C) auftretende breite Absorption bei ca. 510 nm auf verschiedene energetisch benachbarte spinverbotene Übergänge zurückführbar ist (vgl. hierzu Abb. 4.12).

Es ist in diesem Zusammenhang naheliegend, die Banden bei ca. 450 und 460 nm in Abb. 4.4a, Spektr. d ebenfalls mit einer

Aufspaltung des angeregten Zustandes infolge eines Symmetriewechsels in Beziehung zu setzen. Da jedoch diese Banden immer dort liegen, wo sich bei der anschließenden Dehydratationstemperatur das nächste Maximum von Bande I befindet, weist dies eher darauf hin, daß bei einer gegebenen Temperatur nicht nur eine Nickelspezies sondern mehrere in einem unterschiedlichen Anteil vorliegen. Die bathochrome Verschiebung von Bande I sollte also nicht ausschließlich durch eine quasi kontinuierliche Symmetriestörung des Nickelhexaquo-komplexes beispielsweise nach D_{4h} oder C_{2v} erklärbar sein, sondern es ist auch das gleichzeitige Vorliegen verschiedener Nickelkomplexe mit unterschiedlichem Anteil zu berücksichtigen.

Während bisher nur sechsfach koordinierte Komplexe diskutiert wurden, soll abschließend auf die Möglichkeit eines vierfach-koordinierten Komplexes eingegangen werden.

Nimmt man eine D_{4h} -Symmetrie an, so sollte aufgrund der magnetischen Momente von vergleichbaren mikrokristallinen Proben (s.u.) bei der Deutung von einem Triplettgrundzustand ausgegangen werden. Nach Abb. 4.12 kann dann eine energetische Abnahme der angeregten 3E_g bzw. ${}^3A_{2g}$ Terme erfolgen, wenn die Ligandenfeldstärke der in-plane koordinierenden Liganden etwa infolge vergrößerter Abstände deutlich abnimmt. Dieser Effekt kann tendenziell dadurch vergrößert werden, daß die tetragonal koordinierenden Liganden etwas tetraedrisch verzerrt sind (D_{2d} -Symmetrie). Aus dem in Abb. 4.13 dargestellten Energieniveauschema von Furlani et al (123) läßt sich entnehmen, daß schon bei geringfügiger tetraedrischer Verzerrung die Energiedifferenz der Übergänge nach 3A_2 bzw. 3E signifikant abnimmt. Für den Übergang im langwelligen Spektralbereich (nach 3B_2 bzw. 3E) kann ebenfalls eine bathochrome, wenngleich weniger ausgeprägte Verschiebung erwartet werden.

Dabei ähneln die diskutierten Zeolithspektren -insbesondere in Abb. 4.4a, Spektr. c- jenen von $(\text{Ph}_3\text{PO})_4\text{Ni}^{2+}$ (124) und $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HMPA}$ (125).⁺⁾ Die vierfach über Sauerstoff koordinierten $\text{Ni}(\text{II})$ -Ionen mit offensichtlicher D_{2d} -Symmetrie zeigen hier Banden bei 435, 725 (sh) und 877 nm, bzw. 435 ($\epsilon=33$), 710 ($\epsilon=10$), 747 ($\epsilon=10$) und 775 (sh). Beide Verbindungen sind paramagnetisch ($n_{\text{exp}}=3.51$ bzw. 3.47).

Es ist also nicht auszuschließen, daß neben sechsfachkoordinierten Komplexen auch verzerrte vierfachkoordinierte Nickelpezies den spektralen Verlauf von Bande I bewirken. Ein derartiger Nickelkomplex kann konstruiert werden, wenn man annimmt, daß das $\text{Ni}(\text{II})$ -Ion je in cis-Stellung von zwei Sauerstoffatomen des Gerüsts bzw. der Wassermoleküle koordiniert wird und die Wassermoleküle geringfügig beispielsweise durch Wechselwirkung mit dem Zeolithgitter aus der Ebene gedreht sind -vgl. Abb. 4.14 -. ⁺⁺⁾ Man kann sich dann leicht vorstellen, daß ab einer gewissen Dehydratationstemperatur eines der beiden Wassermoleküle durch ein drittes Sauerstoffatom des Gerüsts substituiert wird, woraus ein Symmetriewechsel von D_{2d} nach C_{3v} resultiert. Während der Dq-Wert des Komplexes mit D_{2d} -Symmetrie zwischen jenem von Komplexen mit O_h bzw. T_d -Symmetrie liegt, sollte die Spezie mit C_{3v} -Symmetrie einen für quasitetraedrisch koordinierte Nickelkomplexe typischen Dq-Wert aufweisen. Ein derartiger Komplex kann insbesondere bei höheren Dehydratationstemperaturen auch beobachtet werden (s.u.).

+) Anmerkung: HMPA entspricht Hexamethylphosphoramid

++) Anmerkung: Die Ausgangssymmetrie des Komplexes ist C_{2v} , allerdings sollte das Spektrum in guter Näherung durch die D_{4h} -Symmetrie beschrieben werden können (vgl. hierzu auch Maki in (100)).



Abb.: 4.14 Der Übergang von der tetragonalen zur tetraedrischen Koordination bei Substitution eines Wassermoleküls durch Gerüstsauerstoff

- Sauerstoffatom des Gerüsts
- Sauerstoffatom des Wassermoleküls

Das spektrale Verhalten von Bande I kann also durch Ni(II)-Komplexe mit sich unterscheidenden Symmetrien bzw. Koordinationen beschrieben werden. Es ist deshalb naheliegend zu prüfen, inwieweit die magnetischen Momente vergleichbarer mikrokristalliner Faujasitproben mit den diskutierten Symmetrien vereinbar sind.

Die von Nowak (118) publizierten Werte für bei 160°C dehydrierte Proben $\text{-Ni}_{4.7}\text{NaX}$: $n_{\text{exp}}=3.51$; Ni_{17}NaX : $n_{\text{exp}}=3.71$ - liegen jeweils zwischen denen für Ni(II)-Komplexe mit O_h bzw. T_d -Symmetrie ($n_{\text{eff}}\approx 3.2$ bzw. $n_{\text{eff}}\approx 4.2$). Aus dem spektralen Ver-

halten von $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (160°C) und $\text{Ni}_{19.7}\text{NaX}$ (160°C) ist ersichtlich, daß in diesem Temperaturbereich wesentlich jene diskutierten Spezies mit C_{2v} , D_{4h} bzw. D_{2d} -Symmetrie vorliegen, sodaß die magnetischen Momente -einen analogen spektralen Verlauf vorausgesetzt- in erster Näherung auch nur hiervon bestimmt werden sollten. Nähert man den spektralen Verlauf von Bande I durch einen sechsfach quasi oktaedrisch koordinierten Komplex an, so ist die Erhöhung des magnetischen Moments der mikrokristallinen Proben tendenziell auf eine Abnahme des Dq -Wertes, der bei den Einkristallspektren beobachtet wurde, zurückführbar.^{+) Vierfach koordinierte Komplexe mit D_{2d} -Symmetrie sollten ebenfalls ein gegenüber jenen mit O_h -Symmetrie und relativ starken Ligandenfeld erhöhtes magnetisches Moment aufweisen. Die entsprechenden Werte von Komplexen mit D_{2d} -Symmetrie, deren spektrales Verhalten tendenziell mit jenem der Zeolithspektren übereinstimmt, liegen im Bereich von $n_{\text{exp}}=3.5$ (s.o.). Dies ließe sich damit erklären, daß infolge der tetraedrischen Verzerrung ein intermediärer Grundzustand erreicht wird, der einen gewissen Bahnmomentbeitrag besitzt, welcher aufgrund der gestörten Symmetrie jedoch geringer ist als bei T_d -Symmetrie.}

b) Dehydratation bis 350°C -Spezie 2-

i) Aus dem spektralen Verhalten beider Proben $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$, $\text{Ni}_{19.7}\text{NaX}$ - ist ersichtlich, daß ab ca. 160°C Bande I sich nicht weiter bathochrom verschiebt und an Intensität verliert. Hierzu gegenläufig nehmen die Intensitäten der Übergänge bei ca. 614 und 560 nm, die schon bei vergleichsweise geringen Dehydratationstemperaturen auftreten und sich nicht in ihrer

+) Anmerkung: Es gilt für den 3A_2 Grundterm bei O_h -Symmetrie (126):

$$^3A_2: n_{\text{exp}} = (4S(S+1))^{1/2} \cdot \left(1 - \frac{4\lambda}{10Dq}\right)$$

Bandenlage verschieben, zu. Es wurde deshalb eingangs vermutet, daß die Banden bei 614, 560 nm (möglicherweise auch 510 nm) auf eine zweite Nickelspezies (Spezie 2) zurückführbar sind, die sich in ihrem Koordinationsverhalten von jenen Komplexen unterscheidet, die Bande I hervorrufen. Letztere wurden unter der Bezeichnung Spezie 1 zusammengefaßt.

Spezie 2 mit Übergängen bei 614, 560 nm (eventuell auch 510 nm) zeigt hinsichtlich der Bandenlage einige Übereinstimmung mit Ni(II) in ZnO, in der das Nickellion tetraedrisch mit schwach trigonaler Komponente von vier Sauerstoffatomen koordiniert wird (127). Die entsprechenden Übergänge (ca. 620 und 657 nm) sind -ebenso wie bei Co(II) in ZnO (vgl. Kap. 4.5.1)- relativ zur Zeolithspezies 2- bathochrom verschoben. Die trigonale Verzerrung von Ni(II) in ZnO ist erst bei tiefen Temperaturen nachweisbar (127). Für NiO_4 in alkalischen Silikaten mit Banden bei 650, 560 und (nicht gesichert) 500 nm wird ebenfalls eine gestörte tetraedrische Symmetrie angenommen (128).

Das Reflexspektrum (129) des über vier Sauerstoffatome tetraedrisch koordinierten Nickel(II) in $(\text{Ni}(\text{HMPA})_4)^{2+}$ zeigt neben zwei Maxima bei 580 und 630 nm eine Schulter bei 510 nm. Eine Symmetrierniedrigung von T_d nach C_{3v} bzw. C_{2v} durch Substitution mit Liganden vergleichbarer Stärke führt zu analogen Spektren wie im rein tetraedrischen Fall (z.B. $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{HMPA}$ (125), $((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4\text{NiCl}_3)^-$ (130), $((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4)_2\text{NiCl}_2$ (131).

Spezie 2 kann also aufgrund der guten spektralen Übereinstimmung mit den vorstehenden Komplexen auf Ni(II) in einem tetraedrischen Ligandenfeld zurückgeführt werden.

Die Ligandenfeldtheorie für Nickel(II)-Komplexe der Symmetrie T_d sagt drei spinerlaubte Banden voraus, von denen zwei -

${}^3T_1 ({}^3F) \rightarrow {}^3T_2 ({}^3F)$ bzw. ${}^3T_1 ({}^3F) \rightarrow {}^3A_2 ({}^3F)$ - aufgrund des gegenüber O_h -Symmetrie deutlich geringeren Dq-Wertes ($Dq T_d \approx 4/9 Dq O_h$ bei vergleichbaren Ladungen bzw. Abständen) außerhalb des uns zugänglichen Spektralbereiches- ca. 3000 - 4000 cm^{-1} bzw. 6500 - 10000 cm^{-1} - absorbieren sollten. Die eindeutige Zuordnung des niederenergetischen Übergangs ist im allgemeinen aufgrund einer möglichen Überlagerung mit Kernschwingungs-übergängen erschwert.

Die für die tetraedrische Spezies 2 charakteristischen Banden bei 614 und 560 nm (möglicherweise auch 510 nm) sollten also dem Übergang ${}^3T_1 ({}^3F) \rightarrow {}^3T_1 ({}^3P)$ zugeordnet werden.

Es kann angenommen werden, daß die Aufspaltung dieses Übergangs in zwei bis drei Banden nicht ausschließlich auf Spin-Bahn-Kopplung zurückführbar ist. Die beobachtbare Aufspaltungsdifferenz (ca. 1570 - 3320 cm^{-1}) ist selbst dann deutlich größer als der maximale Wert, der sich in erster Näherung ergibt $-\Delta = 3\lambda$ nach (127)-, wenn für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante der Wert des freien Ions- $\lambda = \pm 315 \text{ cm}^{-1}$ nach (105-3)- angenommen wird.⁺) Die Ursache für die Aufspaltung ist nicht geklärt (121, 127, 132).

Im allgemeinen wird deshalb die niederenergetische Bande (122) bzw. der Schwerpunkt des Bandensystems (133) im sichtbaren Spektralbereich dem Übergang ${}^3T_1 ({}^3F) \rightarrow {}^3T_1 ({}^3P)$ zugeordnet.

+) Anmerkung: Geht man von den freien Übergangsmetallionen zu den Komplexionen über, so beobachtet man eine Erniedrigung der Spin-Bahn-Kopplungskonstante λ und bzw. λ (105-3)

Gliemann und Plath haben in (42) das Ligandenfeldmodell in Beziehung zum eingeschränkten Kepler-Problem gesetzt. Dabei konnte gezeigt werden, daß der Wert der Spin-Bahn-Kopplung des "freien Wasserstoffatoms" mit der Verringerung des Radius r_0 der um den Atomkern gelegten Potentialkugel wächst.

Folgt man diesem Vorgehen, so ergibt sich nach Abb. 4.8 ein Dq-Wert von ca. 400 - 600 cm^{-1} . Dieser ist in Übereinstimmung mit der Theorie um bis zu ca. 50% geringer als vergleichbare Komplexe mit O_h -Symmetrie.

Der zweite spinerlaubte Übergang ${}^3T_1 ({}^3F) \rightarrow {}^3A_2 ({}^3F)$ sollte dann bei 8500 - 12000 cm^{-1} registriert werden können. Olivier et al (91) können hiermit korrelierbar eine breite Absorption bei ca. 1100 nm bei der Probe Ni_{10}CaX (400°C) nachweisen.

Die vergleichsweise geringe Intensität kann einerseits auf eine relativ geringe Konzentration an Nickelionen in vierfach koordinierenden Positionen mit quasi tetraedrischer Symmetrie zurückgeführt werden. Zudem besteht die Möglichkeit, daß ebenso wie bei $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$ der Extinktionskoeffizient des tetraedrischen Nickel-Sauerstoffkomplexes beträchtlich geringer ist als jener der entsprechenden Halogenverbindungen (134).

Aus dem Intensitätsverlauf des Bandensystems von Spezie 2 läßt sich auf eine maximale Konzentration von quasi tetraedrisch koordinierten Ni(II)-Ionen im Temperaturbereich bis ca. 250°C schließen. Es sei allerdings darauf hingewiesen, daß auch schon ab ca. 100°C erste tetraedrische Nickelkomplexe entsprechend dem Bandenverlauf auftreten. Daraus folgt, daß nicht eine Abfolge bestimmter Komplexe des Nickels eingehalten wird sondern eine Verteilung von Nickelionen in verschiedenen Koordinatationen bzw. Symmetrien vorliegt, wobei deren jeweiliger Anteil vom Dehydratationsgrad bestimmt ist.

Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Gallezot et al (96). Sie können ebenfalls mit Röntgenbeugung Nickel(II)-Ionen in tetraedrischen Positionen nachweisen, wobei als vierter Ligand Wasser bzw. ein Wasserfragment angenommen wird. Der

relative Anteil der tetraedrisch koordinierten Ni(II)-Ionen ist abhängig vom Grad der Dehydratation. Aus der hiernach maximalen Besetzungszunahme von oktaedrisch koordinierenden S_T -Positionen im Temperaturbereich von 250 - 300°C läßt sich nun folgern, daß in diesem Dehydratationsintervall ebenfalls das Maximum von Nickelionen in nicht oktaedrisch koordinierenden Positionen vorliegt.

Der Verlauf der reziproken molaren Suszeptibilität als Funktion des Dehydratationsgrades zeigt für $Ni_{4.7}NaX$ bzw. $Ni_{17}NaX$ im Temperaturbereich von 250 - 280°C ein Minimum (118, 119). Dies wird auf einen erhöhten Anteil von Nickelionen in T_d -Symmetrie zurückgeführt, da für Ni(II) in tetraedrischer Koordination ein großer Bahnmomentbeitrag zu erwarten ist, sodaß die magnetischen Momente (3.6 - 4.2 BM) deutlich größer sind als jene für reinen Spin-Magnetismus.

Diese relativ hohen magnetischen Momente verringern sich nicht, wenn die energetische Auswirkung einer Symmetriestörung klein ist als die jeweilige Spin-Bahn-Kopplungskonstante für T_d -Symmetrie. Erst bei signifikanter Abweichung von der tetraedrischen Symmetrie läßt sich eine umgekehrte Beziehung zwischen der Größe der Störung und dem resultierenden magnetischen Moment nachweisen(135-1).

Nimmt man nun an, daß jenes oben erwähnte Minimum im reziproken molaren Suszeptibilitätsverlauf auf quasi tetraedrisch koordinierte Komplexe zurückführbar ist, so müßte deren magnetisches Moment größer sein als jenes der sechsfach bzw. vierfach koordinierten Nickelspezies mit C_{2v} , D_{4h} bzw. D_{2d} -Symmetrie.

Aus dem Bandensystem der tetraedrischen Spezies 2 ist jedoch nicht mit Gewißheit zu erkennen, wie groß die Abweichung von T_d -Symmetrie ist. Allerdings wurde für das kristalline

$(\text{Ni}(\text{HMPA})_4)^{2+}$ ein der tetraedrischen Spezies 2 vergleichbarer Bandenverlauf berichtet (s.o.) mit einem magnetischen Moment von $n_{\text{exp}} = 4.02 \pm 0.04 \text{ BM}$ (129).

Somit gibt es einige Evidenz, ein höheres magnetisches Moment für diesen vierfachkoordinierten Nickelkomplex (Spezie 2) relativ zu Spezie 1 anzunehmen. Die spektroskopischen Ergebnisse und Suszeptibilitätsmessungen in (118, 119) sind dann kompatibel.

ii) Die Intensitätsabnahme im weiteren Dehydratationsprozeß, sowohl von Bande I als auch jenem Bandensystem, das einer tetraedrischen Koordination zugeordnet wird, kann durch eine Migration von Nickelionen in S_{I} -Positionen bei hohen Dehydratationsgraden gedeutet werden. Bei angenähert oktaedrischer Koordination sollte der Übergang ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ unter der Bande I bei 470 nm verborgen sein. Allerdings ist es nicht möglich, jene Dehydratationstemperatur anzugeben, ab der eine zunehmende Besetzung von S_{I} -Positionen erfolgt, da insbesondere bei geringen Dehydratationsgraden dieser Bereich von Bande I überlagert wird, deren Intensität für eine ungestörte O_h -Symmetrie als zu hoch angesehen wurde.

Entsprechend dem Orgel-Diagramm (136) sollte die obige Bandenzuordnung mit einer beträchtlichen Reduzierung der Ligandenfeldstärke verbunden sein. Für ${}^3A_{2g}({}^3F) - {}^3T_{1g}({}^3P)$ mit ca. 21277 cm^{-1} folgt dann mit $Dq \approx 420 \text{ cm}^{-1}$ der Übergang ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$ bei 7000 cm^{-1} also außerhalb des zugänglichen Meßbereichs. Dieser Wert von Dq ist nur eine Näherung, da für eine Korrelation mit dem Orgel-Diagramm nur ein Übergang zur Verfügung steht. Wenngleich zu einer experimentellen Bestimmung des B-Wertes mindestens ein Übergang fehlt, so sollte doch ein

B-Wert vergleichbar mit jenem des freien Ni(II)-Ions - $B=1130 \text{ cm}^{-1}$ (105-1)- nicht überraschen (137). Eine analoge Zuordnung wurde von Garbowski et al (90) für die Bande bei 465 nm getroffen ($Dq=480 \text{ cm}^{-1}$, $B=1000 \text{ cm}^{-1}$). Die geringe Ligan- denfeldstärke ist durch einen außergewöhnlich großen Nickel- Sauerstoffabstand begründbar. Hiermit in Übereinstimmung zei- gen die Ergebnisse der Röntgenbeugung (96) für Nickel(II) in S_I -Abstände von ca. $2.37 \text{ \AA}$ -zum Vergleich: $\text{Ni-OH}_2=2.02 \text{ \AA}$ bei $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (107)-.

Möglicherweise läßt sich die geringfügige hypsochrome Verschie- bung der Bande bei höheren Desorptionstemperaturen auf eine Verkürzung des Bindungsabstandes zurückführen bei zunehmender Besetzung von S_I -Positionen. Dies stände in tendenzieller Über- einstimmung mit den Ergebnissen von Gallezot et al (96).

Abweichend von Garbowski et al (90) sollte das Bandensystem bei 560 und 614 nm jedoch nicht als spinverbotene Übergänge zu deu- ten sein, da die Bandenintensität als hierfür zu hoch angesehen wird. Zudem spricht hiergegen das im gesamten Dehydrations- prozess gegenläufige Bandenverhalten.

Die Suszeptibilitätswerte von vergleichbaren, mikrokristalli- nen Proben $\text{-Ni}_{4.7}\text{NaX}$ (366°C): $n_{\text{exp}}=3.68$ bzw. Ni_{17}NaX (348°C): $n_{\text{exp}}=3.72$ - sollten sich analog zur Deutung von Nowak (118) aus einem geringen Anteil tetraedrisch koordinierter Ni(II)-Ionen und einem größeren Anteil mit oktaedrischer Symmetrie zusammen- setzen. Berücksichtigt man, daß einerseits das magnetische Mo- ment des Grundzustands bei oktaedrischen Komplexen vom Dq-Wert abhängt (s.o.) und andererseits sich aus der Spektreninterpre- tation ein relativ geringer Dq-Wert ableitet, so ergibt die theoretische Ermittlung für Ni(II) in S_I -Position den Wert $n_{\text{eff}}=3.7$. Dieser Wert schließt aus, daß zusätzlich Ni(II)-Ionen

tetraedrisch koordiniert sind. In den Spektren ist jedoch noch Spezie 2 erkennbar. Allerdings sollte berücksichtigt werden, daß von einem analogen spektralen Verhalten der mikrokristallinen Proben bzw. analogen Dehydratationsbedingungen ausgegangen wurde. Ferner ist der Dq-Wert nur eine Näherung und für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante wird der Wert des freien Ni(II)-Ions berücksichtigt, sodaß n_{eff} wahrscheinlich geringer ist. Tendenziell sollte jedoch davon ausgegangen werden können, daß der Anteil von Ni(II)-Ionen in S_{T} größer ist als in quasi tetraedrisch koordinierenden Positionen des Faujasitgitters. Letzteres steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenbeugung (96).

4.5 Dehydratation von Co(II) ausgetauschten Faujasit-Einkristallen

4.5.1 Ergebnisse der Absorptionsspektroskopie

1) hydratisierte und dehydratisierte Proben

Abb. 4.15 ist das Spektrum (a) einer 0.04 m Lösung von Co Ac in Wasser zu entnehmen, in der Kobalt als Hexaquo-komplex vorliegt. Das Spektrum ist charakterisiert durch ein deutliches Maximum bei 509 nm ($\epsilon = 6.3 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) mit zwei Schultern auf der hypsochromen Flanke bei 481 bzw. 465 nm, wobei erstere möglicherweise durch Überlagerung mit den unterschiedlich intensiven, benachbarten Übergängen vorgetäuscht wird (138). Abb. 4.15 gibt auch die Spektren (b,c) von $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (hydrat) und $\text{Co}_{20.3}\text{NaX}$ (hydrat) wieder. Die Bandenlage der drei Absorptionen bei 521, 496 und 470 nm ist bei allen verwendeten Austauschgraden gleich und gegenüber jenem des Kobalthexaquo-

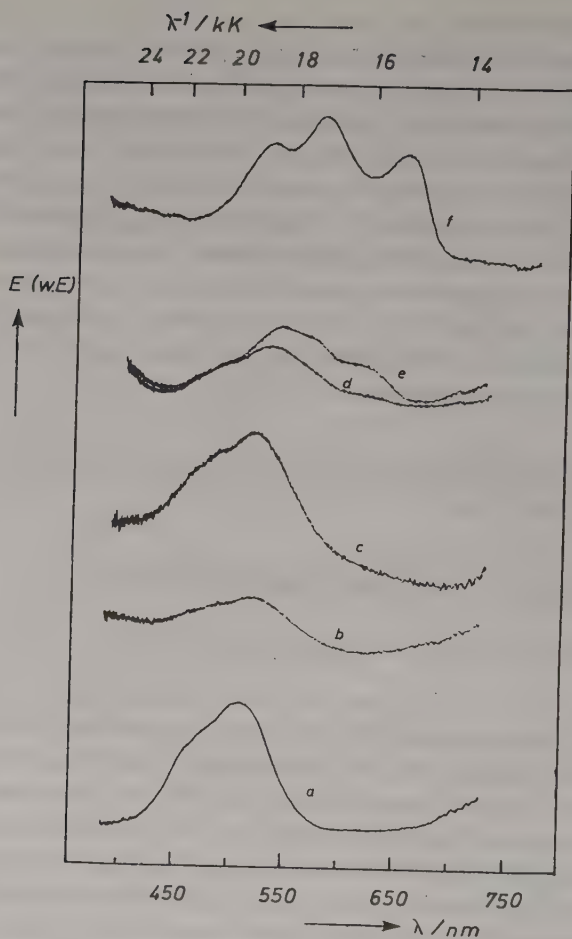


Abb. 4.15 Absorptionsspektren von Co_nNaX

- a) Co(II) Acetatlösung (0.04 m)
- b) $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (hydrat)
- c) $\text{Co}_{20.3}\text{NaX}$ (hydrat)
- d) $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (hydrat) 1 Std. im Argonstrom bei 30 °C
- e) Spektrum d nach 3 Min. bei 40 °C
- f) $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (400 °C, Ar)

Komplexes bathochrom verschoben. Zeolithproben mit einem größeren Gehalt an Kobaltionen (z.B. $\text{Co}_{20.3}\text{NaX}$) weisen zusätzlich einen schwachen Übergang bei ca. 620 nm auf.

Die Spektren der dehydratisierten Faujasit-Einkristalle mit verschiedenem Austauschgrad sind in Bandenlage und -zahl gleich. Abb. 4.15 gibt das repräsentative Spektrum (f) von $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (400°C) im sichtbaren Bereich wieder, da im UV keine Banden beobachtet werden. Deutlich erkennbar sind drei Banden bei 531, 579 und 655 nm mit einer Schulter bei 480 nm und schwächeren Absorptionen bei 417 bzw. 442 nm.

Die in der Literatur (81, 82) referierte Bande bei ca. 730nm, deren Intensität vom Dehydratationsgrad bzw. der Dehydratationstemperatur abhängt, ist nur schwach ausgeprägt.

ii) Dehydratationsprozeß

Nach einer Dehydratationszeit von ca. 1 Std. bei 30°C in einem Argonstrom kann bei allen Zeolithproben eine weitere bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums nach ca. 532 bis 540 nm beobachtet werden bei deutlicher Ausprägung der Bande bei ca. 620 nm. Zusätzlich ist die Herausbildung einer Schulter bei 574 nm erkennbar (Abb. 4.15, Spektr.d).

Abb. 4.16 und 4.17 geben die Dehydratationsspektren von $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ und $\text{Co}_{17.3}\text{NaX}$ bis 350°C wieder. Schon bei relativ geringen Dehydratationstemperaturen dominieren drei intensive Banden das spektrale Verhalten der jeweiligen Co_nNaX Einkristalle. Die Bandenlage (538, 584, 632 nm) wie auch die relativen Intensitäten bei ca. 120°C stimmen recht gut mit dem Spektrum von Kobaltionen in alkalischer Lösung überein (532, 584, 628 nm), in welcher der Komplex nach Goodgame et al (134) wesentlich T_d und/oder C_{3v} -Symmetrie aufweist $-(\text{Co}(\text{OH})_4)^{2-}$

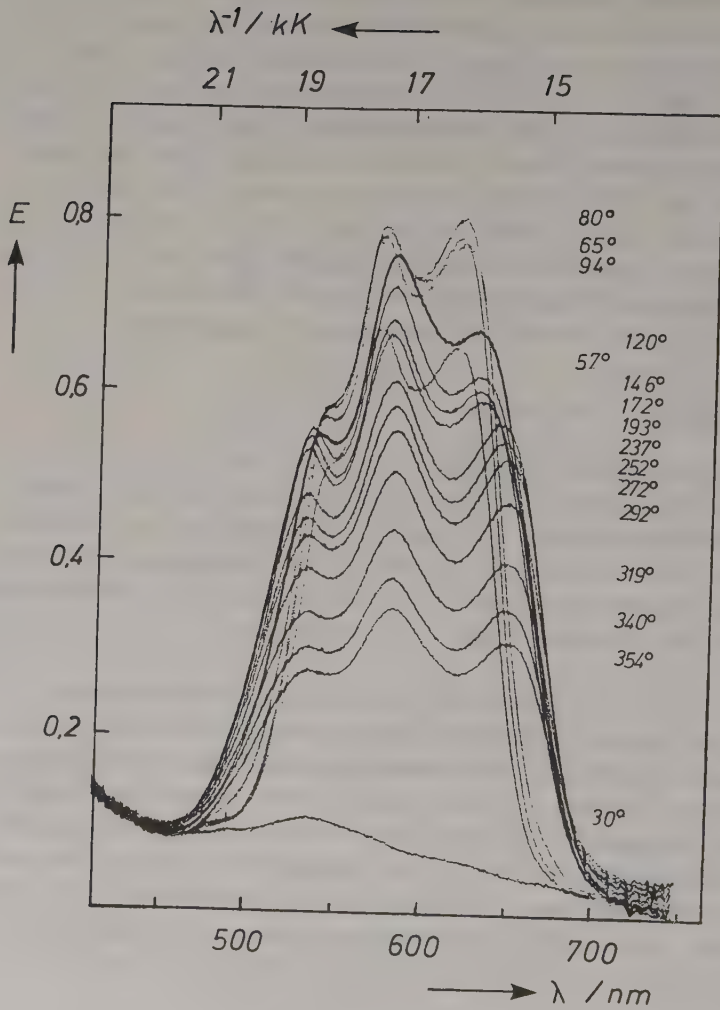


Abb. 4.16

Spektrenschar zur Dehydratation
 von $Co_{7.2}NaX$ (hydrat)

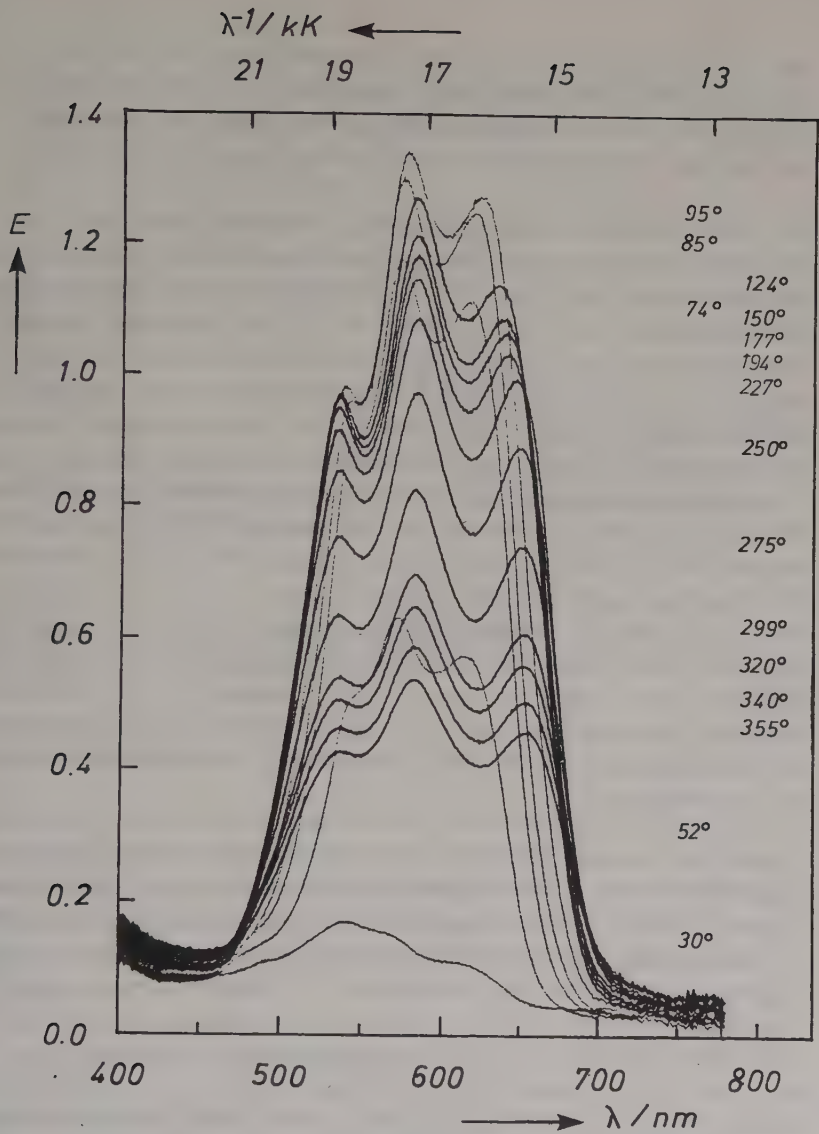


Abb. 4.17 Spektrenschar zur Dehydratation
von $\text{Co}_{17.3}\text{NaX (hydrat)}$

bzw. $(\text{Co}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O})^-$. Ein vergleichbares Spektrum (567, 613, 656 nm) wurde von $\text{Co}(\text{II})$ in ZnO erhalten, in welchem das Zentralion von vier Sauerstoffatomen tetraedrisch mit einer geringfügig trigonalen Komponente koordiniert ist (127,139).

Eine Abschätzung des Extinktionskoeffizienten führt bei $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ bei 120°C unter Berücksichtigung des mit AAS bestimmten Gehalts an $\text{Co}(\text{II})$ pro Einheitszelle auf einen Extinktionskoeffizienten von $1.2 \cdot 10^2 \text{ l Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, der recht gut dem von Goodgame et al (134) spektroskopierten Kobaltkomplex entspricht (584 nm: $1.7 \cdot 10^2 \text{ l Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \pm 20\%$). Dieser relativ zum vollständig hydratisierten Zeolithen um zwei Zehnerpotenzen größere Extinktionskoeffizient muß als zusätzlicher Beleg für eine quasitetraedrische Ligandenanordnung gewertet werden, da das Fehlen eines Symmetriezentrums bei tetraedrisch koordinierten Komplexen relativ zu oktaedrischen mit einer drastischen Intensitätserhöhung verbunden ist (105-4).

Schon bei geringen Dehydratationstemperaturen (120°C) sind bei $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ unter Zugrundelegung des Extinktionskoeffizienten von Goodgame et al (134) ca. 56 - 83 % der ausgetauschten $\text{Co}(\text{II})$ -Ionen tetraedrisch koordiniert. Dieses Koordinationsverhalten weicht deutlich von jenem der Probe $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ unter vergleichbaren Bedingungen ab.

Jenes für eine quasitetraedrische Koordination des Kobaltions charakteristische Bandensystem dominiert auch bei höheren Dehydratationstemperaturen das Spektrum, wobei allerdings die drei Übergänge ihre absoluten wie relativen Intensitäten bei deutlich registrierbaren Bandenshifts ändern. In diesem Zusammenhang gibt Abb. 4.18 die temperaturabhängige energetische Lage der drei Bandenmaxima von $\text{Co}_{17.3}\text{NaX}$ wieder. Die Aufspaltung ist in der Regel nicht symmetrisch und läßt grob zwei Abschnitte erkennen (bis ca. 200°C bzw. bis ca. 350°C). Die entsprechenden Darstellungen der drei Bandenmaxima für $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ und $\text{Co}_{13.6}\text{NaX}$ in Abhängigkeit von der Dehydratationstemperatur stimmen innerhalb der Fehlerbreite gut mit den Ergebnissen von $\text{Co}_{17.3}\text{NaX}$ überein. Somit kann bei analoger Dehy-

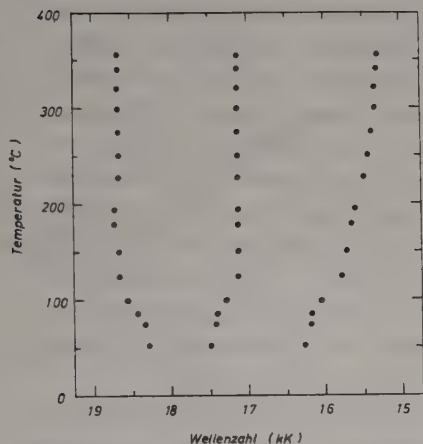


Abb. 4.18

Bandenlage der drei Hauptmaxima von $\text{Co}_{17.3}\text{NaX}$ (hydrat) in Abhängigkeit von der Dehydratationstemperatur.

dratationsgeschichte auf ein vergleichbares Koordinationsverhalten der Kobaltionen unabhängig von den drei gewählten Austauschgraden geschlossen werden.

4.5.2 Charakterisierung der Co(II) -Komplexe

Im Verlauf der weiteren Diskussion soll geprüft werden, ob die Spektren der dehydratisierten Co_nNaX Faujasite als eine Mischung aus mehreren Komplexstrukturen bzw. aus einer komplizierten, nicht gemischten Struktur bestehen. Es soll deshalb zunächst eine Bandenzuordnung für O_h - bzw. T_d -Symmetrie erfolgen.

i) hydratisierte Zeolithproben

Die Ligandenfeldtheorie für Kobalt(II)-Komplexe der Symmetrie O_h sagt drei Übergänge voraus, von denen der niederenergetische

${}^4T_{1g} ({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g} ({}^4F)$ - im nahen IR absorbiert und im uns zugänglichen Spektralbereich nicht gefunden werden kann (40). Der Übergang ${}^4T_{1g} ({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g} ({}^4F)$ sollte sich nur schwach ausprägen, da er mit einer Zweielektronenanregung korrespondiert (140). Ihm wird die Bande bei ca. 620 nm des $\text{Co}_{20.3}\text{NaX}$ (hydrat)- $\text{C}=2.2 \text{ Mol/l}$ - zugeordnet. Die intensivsten Absorptionen des Spektrum sind zwei bzw. drei Banden mit dem Schwerpunkt bei ca. 494 nm. Dieser sollte im oktaedrischen Ligan­denfeld mit dem Übergang ${}^4T_{1g} ({}^4F) \rightarrow {}^3T_{1g} ({}^4P)$ korrespondieren. Seine Aufspaltung läßt sich als Übergang zu Spin-Bahnkopplungstermen der 2G , 2H -Zustände mit Quartettanteil interpretieren (141).

Der ebenfalls zu diskutierende Jahn-Teller-Effekt, wonach die Aufspaltung durch eine tetragonale bzw. rhombische Verzerrung des Komplexes entsteht, sollte keinen so entscheidenden Beitrag zur Störung des Terms ${}^4T_{1g} ({}^4P)$ liefern, daß ein Multiplett resultiert mit vergleichbar großen Energiedifferenzen (mit Schwerpunkt bei 494 nm: $\pm 1040 \text{ cm}^{-1}$) (140).

Unter Zugrundelegung der vorgeschlagenen Bandenzuordnung läßt sich aus dem entsprechenden Tanabe-Sugano-Diagramm (vgl. Abb. 4.19) ein Dq -Wert -bzw. B -Wert für den oktaedrischen Kobaltkomplex in der Zeolithmatrix ermitteln. Eine gewisse Unsicherheit in der Berechnung ergibt sich deshalb, da nur zwei Übergänge für die Anpassung im Tanabe-Sugano-Diagramm zur Verfügung stehen und eine exakte Bestimmung der Bandenlage aufgrund deren Aufspaltung bzw. schwachen Intensität erschwert ist.

Bei Zugrundelegung der zugeordneten Maxima (494, 620 nm) folgen dann die Werte $B=916 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $Dq=890 \text{ cm}^{-1}$. Diese sind etwas geringer als jene des $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ - $B=970 \text{ cm}^{-1}$, $Dq=930 \text{ cm}^{-1}$

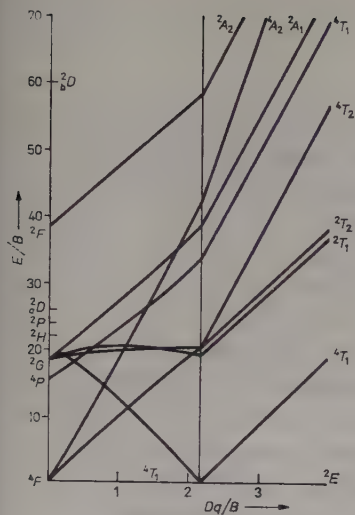


Abb. 4.19 Tanabe-Sugano-Diagramm

für $d^7 - 0_b -$

$$C = 4.633 \text{ B}$$

aus: Haberditzl (104)

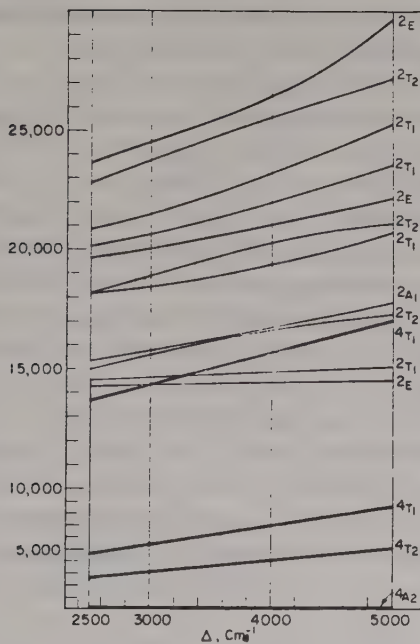


Abb. 4.20 Orgel-Diagramm
für $\text{Co(II)} - \text{T}_d^-$
aus: Cotton et al
(134)

für Co(II) -T_d-

aus:Cotton et al

(134)

Fig. 2.—Energy levels for tetrahedrally coordinated Co(II) as obtained from Tanabe and Sugano's¹⁹ secular equations. Only levels lying below 30,000 cm.⁻¹ are included. The Racah parameters were taken as $B = 710$ cm.⁻¹, $C = 3200$ cm.⁻¹. Note the change in the ordinate scale at 10,000 cm.⁻¹. The quartet levels are shown with heavier lines than those for the doublet levels.

(105-1)-, allerdings sollte man aufgrund der erwähnten Unsicherheiten nicht mit Gewißheit auf eine erhöhte Bindungskovalenz des zeolithischen Kobaltkomplexes schließen.

ii) Dehydrationsprozeß

Das nach ca. einstündiger Desorption bei 30°C erhaltene Spektrum (Abb. 4.15, d) mit Banden bei ca. 470, 494, 540, 575 und 622 nm zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem publizierten Absorptionsverhalten (460, 490, 534, 575, 620 nm) eines $\text{Co}_{5,5}\text{NaA}$, der bei 75°C ausgetauscht und vor der Spektroskopie über einer gesättigten NaCl Lösung hydratisiert wurde (142). Morrison et al (142) ordnen diesem Spektrum eine fünffache Koordination der Kobaltionen mit Sauerstoff zu. Sie stützen sich dabei auf EXAFS (extended x-ray absorption fine structure)-Messungen an derselben Probe.

Beim Übergang von O_h -nach D_{4h} -Symmetrie sollte nun entsprechend der Korrelationstabelle für die O_h Punktgruppe der orbitalentartete $^4T_{1g}$ Zustand aufspalten ($^4A_{2g} + ^4E_g$). In diesem Zusammenhang zeigt das Spektrum einen vergleichbaren Bandenverlauf zu jenem des spin-free, (4.93 BM) quadratisch planaren Bis(Acetylacetonats) Kobalt (II)-Komplexes in Methanol, sofern die größere Ligandenfeldstärke der Sauerstoffatome des Acetylacetonats relativ zu jenem des Wassers berücksichtigt wird (143).

Allerdings bilden sich schon bei einer geringfügigen Temperaturerhöhung (40°C) drei Banden heraus (Abb. 4.15, Spektr.e ; vgl. auch Abb. 4.17, Spektr. 50°C), die typisch sind für eine tetraedrische Koordination des Kobalts. Dieses spektrale Verhalten wie auch die im allgemeinen um eine Größenordnung höheren Extinktionswerte quadratisch planarer spin-free Komplexe

des Co(II) mit Sauerstoff (143) deuten deshalb hier auf das Vorliegen eines Koordinationsgemisches mit geringem tetraedrischen Anteil hin. Die spektroskopische Erfassung einer vier- bzw. fünffach koordinierten Zwischenstufe des Koordinationsgleichgewichtes von O_h nach T_d scheint demgegenüber als weniger wahrscheinlich.

Im Verlauf des weiteren Dehydratationsprozesses ist es sowohl aufgrund der Bandenlage wie auch der Intensitäten der drei Banden bei 500 - 700 nm evident, daß schon bei geringen Dehydratationstemperaturen Kobaltionen quasi tetraedrisch koordiniert sein sollten. Diese Verschiebung des Koordinationsgleichgewichtes selbst bei einem noch hohen Wasseranteil ist durch den vergleichsweise geringen Unterschied in der relativen Ligandenfeldstabilisierungsenergie zwischen oktaedrisch bzw. tetraedrisch koordiniertem Kobalt (II) begünstigt (Co^{2+} : -8Dq bei O_h bzw. -5.34Dq bei T_d ; zum Vergleich Ni^{2+} : -12Dq bei O_h bzw. -3.56 Dq bei T_d ; gleiche Abstände und Ladungen vorausgesetzt (105-5)).

Die Theorie für Kobalt (II)komplexe der Symmetrie T_d sagt drei spinerlaubte Banden voraus, von denen zwei ${}^4A_2 ({}^4F) \rightarrow {}^4T_2 ({}^4F)$ bzw. ${}^4A_2 ({}^4F) \rightarrow {}^4T_1 ({}^4F)$ aufgrund des gegenüber O_h -Symmetrie deutlich geringeren Dq-Wertes ($Dq_{T_d} \approx 4/9 Dq_{O_h}$ gleiche Abstände und Ladungen vorausgesetzt) außerhalb des uns zugänglichen Spektralbereiches -ca. 3000 bzw. 6000 cm^{-1} - absorbieren sollten. Das registrierte Bandensystem bei 15000 - 19000 cm^{-1} sollte dem Übergang ${}^4A_2 ({}^4F) \rightarrow {}^4T_1 ({}^4P)$ entsprechen. Erwartungsgemäß konnten andere Autoren (81-84) zusätzlich ein Bandensystem bei ca. 6000 cm^{-1} nachweisen.

Die verbleibende IR-Bande kann gewöhnlich insbesondere bei Raumtemperatur von Schwingungsübergängen nicht unterschieden werden.

Der spinerlaubte Übergang ${}^4A_2 ({}^4F) \rightarrow {}^4T_1 ({}^4P)$ zeigt wie bei den meisten tetraedrischen Co(II)-Komplexen im Spektrum mehrere Maxima. Führt man diese Aufspaltung auf Spin-Bahn-Kopplung zurück und berücksichtigt nur den Quartettterm, so sollte dieser entsprechend Stahl-Brada et al (144) dreifach aufspalten (${}^{-9/4}\lambda$, ${}^{6/4}\lambda$, ${}^{15/4}\lambda$). Allerdings erfordert die ermittelte Differenz (6λ) eine Spin-Bahn-Kopplungskonstante, die größer ist als jene des freien Ions ($\lambda = 177 \text{ cm}^{-1}$ (105-3)), obwohl eine Erniedrigung beim Übergang zum Komplexion zu erwarten ist.^{+) Der relativ geringe Dq-Wert (${}^{4/9} Dq O_h$) von Komplexen der Symmetrie T_d hat jedoch zur Folge, daß die durch Spin-Bahn-Kopplung bewirkte Aufspaltung von Komponenten der 2G , 4P (4T_1) Zustände von ähnlicher Größenordnung ist wie jene, die durch das Ligandenfeld bewirkt wird. Dies ist ersichtlich in Abb. 36 in (145), wobei die dort ermittelten energetischen Lagen vergleichbar sein sollten mit Komplexen, bei denen Sauerstoff als Ligand beteiligt ist (s.u.). Es kann also nicht ausgeschlossen werden, daß das Bandensystem im sichtbaren Bereich eine Mischung aus Spin-Bahn-Komponenten des 2G und 4P (4T_1) Zustandes darstellt.}

Ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung läßt sich näherungsweise eine gute Zuordnung der Übergänge mit einem Term-schema für T_d erhalten -vgl. Abb. 4.20-, sofern man die entsprechenden Parameter ($Dq \approx 400\text{-}420 \text{ cm}^{-1}$, $B \approx 800 \text{ cm}^{-1}$), die Heilbron et al (85) für eine dehydratisierte CoNaX Probe ermittelt haben, berücksichtigt.

Die Bande bei ca. $18200 - 18700 \text{ cm}^{-1}$ sollte dann den Übergängen nach 2G (2T_2 bzw. 2A_1) entsprechen, jene bei ca. $17100 - 17500 \text{ cm}^{-1}$ dem nach 4P (4T_1) und die bei ca. $15200 - 16300 \text{ cm}^{-1}$ dem nach 2G (2T_1 bzw. 2E).

+) Anmerkung: vgl. hierzu auch Anmerkung S. 86

Diese Deutung ist analog zu jener von Weakliem et al (127) für das tetraedrisch mit schwach trigonaler Komponente koordinierte Co^{2+} in ZnO .

Die Bande bei ca. 480 nm läßt sich auf den spinverbotenen Übergang nach ^2H bzw. ^2P ($^2\text{T}_1$ oder $^2\text{T}_2$) zurückführen; spinverboten sollten ebenfalls die Banden bei 417 bzw. 442 nm sein. Gegen eine Zuordnung der Bande bei 480 nm mit einem oktaedrisch koordinierten Komplex (vgl. Abb. 4.15) spricht das gemäß dem Spektrum von $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ bei 120°C die Intensität dieser Bande (480 nm) gleichsinnig mit dem Anteil von Co(II) in tetraedrischer Koordination zunimmt.

Eine gesichertere Zuordnung der Übergänge wie auch das Erkennen selbst geringer Störungen des Ligandenfeldes bei Co(II) in T_d ermöglicht erst sinnvoll die Tieftemperaturspektroskopie (141) bzw. die Ergänzung mit einer weiteren spektroskopischen Methode. Auf deren Grundlage ließe sich besser die in Abb. 4.18 dargestellte Aufspaltung des für tetraedrisch koordinierte Co(II) -Ionen charakteristischen Bandensystems diskutieren. Als Ursache hierfür können verschiedene Faktoren in Betracht gezogen werden. Neben unterschiedlichen Bindungslängen und -winkeln der Kobaltkomplexe mit C_{3v} -Symmetrie (95) wäre auch der Feldstärkeeinfluß des vierten koordinierenden Liganden (z.B. H_2O , OH^- , O^{2-}) zu berücksichtigen.

4.5.3 Zur Temperaturabhängigkeit paritätsverbotener Übergänge Besetzung von S_1 -Positionen durch Co(II) -Ionen bei er- höhten Temperaturen.

Die in Abb. 4.16, 4.17 dargestellten Ergebnisse zur Dehydratation von $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ und $\text{Co}_{17.3}\text{NaX}$ bestätigen die Argumentation, wonach die hohe Intensität tetraedrisch koordinierter Kobalt-

ionen zu einer schwer nachweisbaren Überlagerung von solchen mit Symmetriezentrum (z.B. O_h) führt (87, 151). Allerdings sollte aus der registrierten Intensitätsabnahme des mit einer tetraedrischen Koordination verbundenen Bandensystems auf einen Symmetriewechsel indirekt geschlossen werden können -vgl. hierzu auch Hoser et al in (88)-.

Vor einer Auswertung der gemessenen Intensitäten soll jedoch kurz auf die Temperaturabhängigkeit vibronischer Übergänge eingegangen werden, da die Faujasit-Einkristalle bei den Dehydratationstemperaturen, also nicht bei ein und derselben Temperatur, spektroskopiert wurden. In diesem Zusammenhang werden auch die Ergebnisse zur Dehydratation von $Ni_{6.2}NaX$ und $Ni_{19.7}NaX$ noch einmal reflektiert (vgl. Kap. 4.4.).

1) zur Temperaturabhängigkeit vibronischer Übergänge

Während die Intensität⁺⁾ paritätserlaubter elektronischer Übergänge temperaturunabhängig ist, gilt dies nicht für paritätsverbotene Übergänge, bei denen das Übergangsverbot (Laporte Regel) mehr oder weniger stark durch Kernschwingungsbewegungen des Komplexes aufgehoben ist. Den im Rahmen der Ligandenfeldtheorie beschriebenen Banden von Übergangsmetallionen liegen derartige (paritätsverbotene) vibronische Übergänge zugrunde.

Bei Komplexen ohne Inversionszentrum- z.B. T_d -Symmetrie- ist die Abschwächung des Übergangsverbots jedoch nicht in jedem Fall ausschließlich auf einen vibronischen Mechanismus zurückführbar. Hier kann das Übergangsverbot für reine d-d Übergänge außerdem durch eine Beimischung von Zuständen ungerader Parität zu den d-Zuständen durchbrochen werden. Beispielsweise können bei tetraedrischen Komplexen den tiefliegenden d-Zuständen Anteile von p-Zuständen beigemischt sein (105-6).

+) Anmerkung: Unter der Intensität I einer Bande wird hier im exakten Sinn die Fläche unterhalb der Extinktionskurve verstanden.

$$J = 4.32 \cdot 10^{-9} \int \epsilon(\nu) d\nu \approx 4.6 \epsilon_{\max} \delta$$

δ : Halbwertsbreite

Dies erklärt die für vibronische Übergänge relativ hohe Intensität der Absorptionsbanden von tetraedrisch koordinierten Übergangsmetallkomplexen (s.o.).

Man kann deshalb erwarten, daß die Intensität tetraedrischer Komplexe weniger stark temperaturabhängig ist als jene von oktaedrischen, bei denen das Übergangsverbot ausschließlich durch den vibronischen Mechanismus aufgehoben wird (135-2).

Banden, die ausschließlich auf vibronische Übergänge zurückführbar sind -z.B. bei O_h -Symmetrie- gewinnen bei Temperaturerhöhung an Intensität. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß mehr Schwingungszustände im elektronischen Grundzustand besetzt sind, sodaß die Wahrscheinlichkeit für Übergänge nach dem Franck-Condon Prinzip sich erhöht (135-2).

So haben Brynstead et al (146) das Absorptionsspektrum von Ni^{2+} in $KMgCl_3$ - O_h -Symmetrie- im Temperaturbereich von ca. $-190^\circ C$ bis $+490^\circ C$ registriert. Die Intensitäten und auch die Extinktionskoeffizienten sämtlicher spinerlaubter Übergänge vergrößern sich. Die einzelnen Banden zeigen jedoch eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit und es ist nicht möglich, die experimentellen Ergebnisse mit vorhandenen einfachen Modellen (147, 148) befriedigend zu beschreiben.

Brynstead et al (146) beobachten neben einem Intensitätsgewinn der Banden einen geringfügig abnehmenden Dq-Wert mit zunehmender Temperatur. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß sich das Molekül in höheren Schwingungszuständen befindet, die den Kernabstand vergrößern, denn es gilt für den Dq-Wert die Beziehung: $Dq \sim R^{-5}$.

Während die Intensität rein vibronischer Übergänge bei Temperaturerhöhung zunimmt, kann für tetraedrische Komplexe ein hiervon abweichendes Verhalten erwartet werden. Gruen et al (149) haben das Spektrum einer CoCl_4^{2-} Schmelze im Temperaturbereich von 25-1000°C registriert. Bemerkenswerterweise beobachten sie eine deutliche Abnahme der Intensität wie auch der Extinktionskoeffizienten des für tetraedrisch koordiniertes Co(II) typischen Bandensystems. Sie vermuten in Anlehnung an ein Modell von Ballhausen und Liehr (150), daß die Intensitätsabnahme auf der Basis zunehmender ionischer Eigenschaften der Co-Cl Bindung erklärt werden kann. Sie weisen aufgrund einer Privatmitteilung Liehrs jedoch auf die Vorläufigkeit dieser Interpretation hin. Gleichwohl wird deutlich, daß den Banden des tetraedrisch koordinierten Co(II) keine reinen vibronischen Übergänge zugrundeliegen, da diese bei Temperaturerhöhungen Intensität gewinnen sollten.

- ii) Nachtrag zu den Ergebnissen der Dehydratation von Ni(II) ausgetauschten Faujasit-Einkristallen (vgl. Kap. 4.4).

Die vorhergehenden Ausführungen lassen erkennen, daß infolge einer Temperaturveränderung das Spektrum eines Komplexes hinsichtlich der Bandenlage wie auch des Intensitätsverhaltens beeinflußt werden kann, sodaß es notwendig ist, tatsächliche strukturelle Veränderungen von solchen zu separieren, die auf einen Temperatureffekt zurückgehen. Es soll deshalb noch einmal kurz auf die Dehydratationsspektren der Ni(II) ausgetauschten Faujasit-Einkristalle eingegangen werden.

Hier wurde das spektrale Verhalten auf im wesentlichen zwei Spezies mit oktaedrischer und tetraedrischer Koordination zurückgeführt. Sie wurden unter anderem aufgrund ihres gegenläu-

figen Intensitätsverhaltens während des Dehydratationsprozesses unterschieden. Diese Interpretation bleibt weiterhin gültig, da man andernfalls davon ausgehen müßte, daß ein Ni(II)-Sauerstoffkomplex in dem relativ schmalen energetischen Bereich von ca. 15385 bis 22222 cm^{-1} bzw. 650 bis 450 nm zwei verschiedene Arten von Übergängen aufweist, was jedoch sehr unwahrscheinlich ist.

Ferner wurde aus dem Intensitätsgewinn der Banden bei ca. 560 und 616 nm auf eine Konzentrationszunahme an tetraedrischen Nickelkomplexen bis ca. 250°C geschlossen, der sich bei höheren Temperaturen eine Verringerung anschließt. Führt man stattdessen den Intensitätsgewinn auf das typische Temperaturverhalten rein vibronischer Übergänge bei einer konstanten Konzentration an tetraedrischen Nickelkomplexen zurück, so dürfte sich die Intensität der Banden nicht verringern. Sofern es sich um keine rein vibronischen Übergänge handelt, wäre zu erwarten, daß die Intensität wenig beeinflusst wird oder wie bei CoCl_4^{2-} (s.o.) temperaturbedingt abnimmt, jedoch nicht ansteigt. Der Wechsel von Zunahme und Abnahme der Intensität ist bei einer angenommenen konstanten Konzentration also nicht auf einen durch die Temperaturerhöhung vorgetäuschten Effekt zurückführbar.

Gleichwohl kann man davon ausgehen, daß eine gewisse temperaturbedingte Beeinflussung insbesondere des Intensitätsverhaltens der Spektren vor allem bei höheren Temperaturen vorliegt. Vergleicht man in diesem Zusammenhang das bei 310°C registrierte Spektrum von $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ -Abb. 4.4b, Spektr.o- mit jenem von $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C)- Abb. 4.2, Spektr. b-, daß bei Raumtemperatur gemessen wurde, so ist erkennbar, daß die relativen Intensitäten der Banden, die der oktaedrischen bzw. tetraedrischen

Nickelspezie zugeordnet wurden, sich unterscheiden. Die Bande bei ca. 460 nm ist in Spektr. o, Abb. 4.4b höher als die Banden bei ca. 560 und 614 nm. Dies läßt sich so erklären, daß der vibronische Übergang ${}^3A_{2g}({}^3F) - {}^3T_{1g}({}^3P)$ in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Brynstead et al (146) temperaturbedingt an Intensität gewinnt, während bei den tetraedrischen Übergängen ähnlich wie beim $CoCl_4^{2-}$ möglicherweise eine Intensitätsabnahme vorliegt. Letztere sollte allerdings nicht ausschließlich temperaturbedingt sein, da eine Reduzierung der Intensität um ca. 50% im Bereich von ca. 250°C bis 310°C - Spektr. l bzw. o, Abb. 4.4b- als unwahrscheinlich angesehen werden muß.

Das temperaturbedingte Intensitätsverhalten der Dehydratationspektren von Ni_nNaX steht somit in Übereinstimmung mit einer Differenzierung zwischen oktaedrischen und tetraedrischen Nickelkomplexen, deren relativer Konzentrationsanteil effektiv mit dem Dehydratationsgrad variiert.

iii) Zur Besetzung von S_T -Positionen durch Co(II)-Ionen bei erhöhten Dehydratationstemperaturen

Abb. 4.21 gibt den Extinktionsverlauf des mittleren Maximums der drei für tetraedrisch koordiniertes Co(II) typischen Banden in den Proben $Co_{7.2}NaX$ -b-, $Co_{13.6}NaX$ -c- und $Co_{17.3}NaX$ -d- wieder. Ein Vergleich dieser sich im Austauschgrad unterscheidenden Proben ist insofern zulässig, als deren Spektren bei analogen Temperaturen das gleiche Aufspaltungsverhalten der drei Banden zeigen (Abb. 4.18). Aus dem Extinktionsverlauf soll im folgenden auf eine mögliche Besetzung von oktaedrischen Gitterpositionen durch die Co(II)-Ionen geschlossen werden. Eine genauere Betrachtung würde erfordern, die Intensität der gesamten Absorption zu ermitteln. Da die hierfür notwendigen

Extinktionskoeffizienten (vgl. Anmerkung S.104) jedoch nicht bekannt sind, wurde die obige Näherung gewählt.⁺⁾

Alle Proben durchlaufen bei etwa 100°C ein Intensitätsmaximum gefolgt von einem Bereich mit relativ geringer Abnahme, dem sich ab 200-250°C ein signifikanter Extinktionsabfall anschließt. Dabei ist Abb. 4.21 zu entnehmen, daß ab diesem Temperaturbereich keine bedeutender Shift der drei Banden beobachtet wird, sodaß die Abnahme der Extinktionswerte nur unwesentlich auf sich verringernde Extinktionskoeffizienten zurückgeführt werden sollte.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Extinktion wurde ein extern bei 380°C dehydratisierter $\text{Co}_{17.3}\text{NaX}$ Einkristall in der evakuierten Küvette (ca. 10^{-2} mbar) bei 25°C, 100°C, 200°C und 300°C spektroskopiert. Der temperaturabhängige Verlauf kann durch eine Gerade (Abb. 4.21,a) mit geringer Neigung beschrieben werden.

Diese Extinktionsabnahme steht in tendenzieller Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Gruen et al (149) an CoCl_4^{2-} (s.o.). Ferner zeigen die drei Maxima hinsichtlich ihrer energetischen Lage geringe Veränderungen. Die niederenergetischen verschieben sich leicht bathochrom (3-4 nm), während die höherenergetische sich geringfügig hypsochrom verschiebt (1-2 nm). Ein derartiger Effekt wird ebenfalls von Gruen et al (149) an CoCl_4^{2-} beobachtet, sodaß angenommen werden kann, daß die in Abb. 4.18 erkennbaren geringfügigen Shifts der Banden ab ca. 200°C auch temperaturbedingt sein können.

⁺⁾ Anmerkung: Trägt man den Extinktionsverlauf bei ein und derselben Wellenlänge, die im Bereich des mittleren Maximums liegt, gegen die Dehydratationstemperatur auf, so werden zu Abb. 4.21 vergleichbare Kurven erhalten.

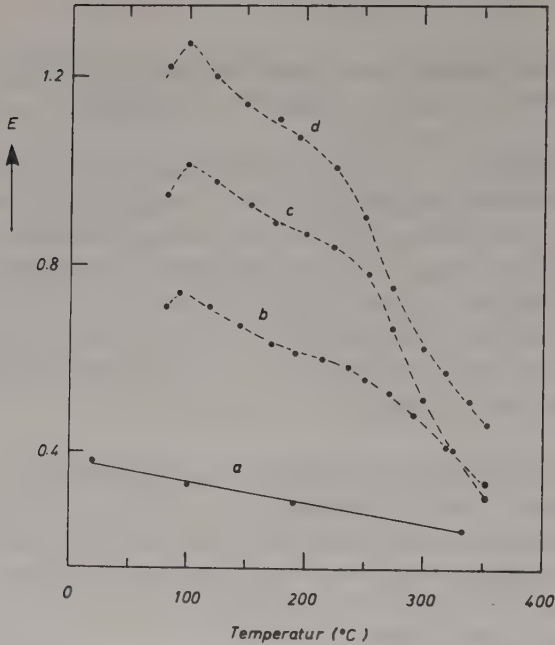


Abb. 4.21 Extinktionsverlauf des mittleren Maximums der drei für tetraedrisch koordiniertes Co(II) typischen Banden

a) $\text{Co}_{17.3}\text{NaX}$ (380°C), b) $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (hydrat)
c) $\text{Co}_{13.6}\text{NaX}$ (hydrat), d) $\text{Co}_{17.3}\text{NaX}$ (hydrat)

Die Extinktionsabnahme im Verlauf der Dehydratation sollte jedoch nicht ausschließlich durch eine temperaturbedingte Verringerung der Extinktion vorgetäuscht werden. Hiergegen spricht sowohl das abweichende Temperaturverhalten von $\text{Co}_{17.3}\text{NaX}$, (380°C) als auch die Tatsache, daß ein gleichsinniger Extink-

tionsverlauf für alle drei Proben erwartet werden kann, sofern die Extinktionsabnahme nur durch die erhöhte Temperatur vorgetäuscht wird. Anders formuliert, das prinzipielle Extinktionsverhalten eines tetraedrischen Kobaltkomplexes sollte bezogen auf den Temperatureinfluß unabhängig von der Konzentration des Komplexes sein. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die bei höheren Temperaturen zu beobachtende Extinktionsverringerng setzt je nach Austauschgrad bei unterschiedlichen Temperaturen ein ($\text{Co}_{17.3}\text{NaX}$ ca. 200°C , $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ ca. 240°C).

Aufgrund dieser Überlegungen wird vermutet, daß die drastische Extinktionsabnahme des Co(II) Bandensystems einer effektiven Reduzierung von tetraedrisch koordinierten Spezies entspricht. Dabei erfolgt die Abnahme an tetraedrischen Koordinationen vermutlich zugunsten eines Symmetriewechsel zu Kobaltionen mit oktaedrischer Ligandenanordnung, da im registrierten Spektralbereich keine zusätzlichen Banden sicher gemessen werden können und Kobaltionen mit sechsfach koordinierenden Sauerstoffliganden -vgl. $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ - im energetischen Bereich der drei T_d -Banden mit vergleichsweise geringerer Intensität absorbieren.

Diese Vermutung wird gestützt durch jene Ergebnisse, die Gallezot et al (95) mit Röntgenbeugung hinsichtlich partiell bzw. vollständig dehydratisierten Co NaX Proben berichtet haben. Danach befinden sich die Kobaltionen in tetraedrisch und oktaedrisch koordinierenden Positionen. In tendenzieller Übereinstimmung mit der hier vorgeschlagenen Deutung wird mit Röntgenbeugung bei 200°C auch die Besetzung von S_I -Positionen nachgewiesen.

Eine gute Übereinstimmung unserer Ergebnisse besteht auch mit jenen der Suszeptibilitätsmessungen von Egerton et al (151) an Co NaX mit verschiedenen Austauschgraden. Der Verlauf der reziproken molaren Suszeptibilität (vgl. Fig.2 in (151)) in Abhängigkeit vom Dehydratationsgrad zeigt bis ca. 10% Wasser-

verlust ein deutliches Ansteigen gegenüber dem Wert im hydratisierten Zustand mit sich anschließendem Plateau, dem bei ca. 25% ein relatives Maximum folgt. Hiernach wird bei allen Proben bis auf Co NaA eine Reduzierung beobachtet. Der referierte Verlauf der Suszeptibilitätswerte steht in guter tendenzieller Übereinstimmung mit dem Extinktionsverlauf in Abb. 4.21.

Da der Wert der reziproken molaren Suszeptibilität tetraedrisch koordinierter Kobaltionen aufgrund des fehlenden Bahnmomentbeitrages größer ist als jener bei oktaedrischer Ligandenanordnung, schließen die Autoren auf einen erhöhten Anteil an Kobaltionen in tetraedrischer Symmetrie bis einschließlich des Maximums im reziproken Suszeptibilitätsverlauf. Die Verringerung des Suszeptibilitätswertes ab ca. 25% Wasserverlust wird von Egerton et al (151) auf einen zunehmenden Anteil oktaedrisch koordinierter Kobaltionen zurückgeführt, zumal die Co NaA Probe kein vergleichbares Verhalten zeigt. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem Intensitätseinbruch im Extinktionsverlauf bei ca. 200 - 250°C (ca. 25 % Wasserverlust), der ebenfalls auf eine zunehmende oktaedrische Koordination der Kobaltionen zurückgeführt wurde (s.o.).

Abb. 4.21 ist ferner zu entnehmen, daß mit höherem Austauschgrad die deutliche Intensitätsverringerung des Triplets früher einsetzt als bei geringerem ($\text{Co}_{17.3}\text{NaX}$ ca. 200°C, $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ ca. 240°C). Eine ähnliche Tendenz läßt sich den Suszeptibilitätsergebnissen von Egerton et al (151) entnehmen. Die relative Verteilung der Kobaltionen auf oktaedrisch bzw. tetraedrisch koordinierende Positionen im Zeolithen ist somit abhängig von der Dehydratationstemperatur und auch von der Konzentration an Kobaltionen.

Dies läßt sich damit erklären, daß die Konzentration von Wassermolekülen pro Kobaltion mit zunehmendem Austauschgrad abnimmt, sodaß bei höherem Austauschgrad eine relativ frühe Besetzung von S_I Positionen unter erforderlichem Verlust eines Wassermoleküls bzw. Hydroxylrestes wahrscheinlich ist.

5. Charakterisierung von in der Faujasitmatrix immobilisiertem Bis(dimethylglyoximato) Nickel (II).

5.1. Einleitung

Bis(dimethylglyoximato)Ni(II)-Ni(dmgh₂) gehört zu jenen Verbindungen, bei denen im kristallinen Zustand das jeweilige Zentralatom als ein Glied in einer intrakristallinen Metallkette begreifbar ist. Der intermolekulare Nickelabstand beträgt beim Ni(dmgh)₂ ca. 3.25 Å (13). Das Kristallspektrum dieses Chelaten weist signifikante Unterschiede gegenüber dem Lösungsspektrum auf. Insbesondere wird im kristallinen Zustand eine sehr intensive grüne Absorptionsbande bei ca. 538 nm beobachtet, die im Lösungsspektrum des Chelaten fehlt. In der Literatur wurde dieses je nach Umgebung unterschiedliche spektrale Verhalten des Ni(dmgh)₂ mehrfach diskutiert (152-157). Zudem konnte Drickamer (43) zeigen, daß die Bande bei 538 nm einen außergewöhnlich großen bathochromen Shift infolge eines äußeren Drucks aufweist (6100 cm⁻¹ bei ca. 100kbar). Der Chelat wird aufgrund dieses ausgeprägten spektralen Druckverhaltens auch zur Eichung von Hochdruckzellen verwendet (44).

Die Spektren von in der Faujasitmatrix immobilisierten Ni(dmgh)₂-Komplexen zeigen ebenfalls jene für das Festkörperspektrum charakteristische grüne Absorptionsbande (158). Somit sollte dieser Ni(II)-Chelat besonders geeignet sein zur Klärung der Frage, inwieweit ein immobilisierter Chelat durch die Faujasitmatrix eine Störung erfährt, die in ihren spektroskopischen Auswirkungen vergleichbar ist mit jener, die beobachtet werden kann, wenn die Verbindung einem äußeren Druck ausgesetzt wird. Zur Charakterisierung der verschiedenen Zeolithproben werden neben der Elektronenanregungs-Spektroskopie auch die Ergebnisse magnetischer Suszeptibilitätsmessungen berücksichtigt.

5.2 Charakterisierung von Bis(dimethylglyoximato) Ni(II) in verschiedenen Umgebungen

5.2.1 Ergebnisse der Absorptionsspektroskopie

Für die Charakterisierung von in der Faujasitmatrix immobilisierten Komplexen des $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ erschien es sinnvoll, deren spektrales Verhalten mit jenem von $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ in verschiedenen Umgebungen in Beziehung zu setzen.

Hierzu gehört die Lösung von sublimiertem $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ in Chloroform. Ein Film von $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ wurde durch Verdampfen einer kleinen Lösungsmenge von $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ in Chloroform auf einem Quarz Objektträger erhalten.

Eine Beeinflussung der Ligandenfeldstärke im festen $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ läßt sich experimentell simulieren, indem die Verbindung einem mechanisch erzeugten hohen äußeren Druck ausgesetzt wird. Hierzu wurde ein $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ -Film in einer Diamant-Hochdruckzelle bei Drucken bis ca. 31 kbar spektroskopiert. Der in der Zelle auftretende Druckgradient wurde insoweit berücksichtigt als kleine Probenbereiche ($\varnothing=0.07$ mm) durchstrahlt wurden. Bei einer relativ zur Diamantfläche zentrischen Einstellung der Leuchtfeldblende ergibt sich dann vom Zentrum zum Rand der Blende hin ein ungefähre Druckabfall von 1% (vgl. Kap. 2.4.2). Die Bandenlagen der Modellkomplexe sind -Tab. 5.1- wiedergegeben.

1) $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ in Lösung

Aus Abb. 5.1 ist das Spektrum (a) von $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ in CHCl_3 zu entnehmen^{†)} wobei aus der low-spin Eigenschaft (0 BM) auf eine vernachlässigbar geringe axiale Koordination geschlossen werden kann (159).

+) Anmerkung: In den Abbildungen bedeuten die Abkürzungen:

E: Extinktion

E(w.E.): Extinktion in willkürlichen Einheiten

1 kK= 1000 cm^{-1}

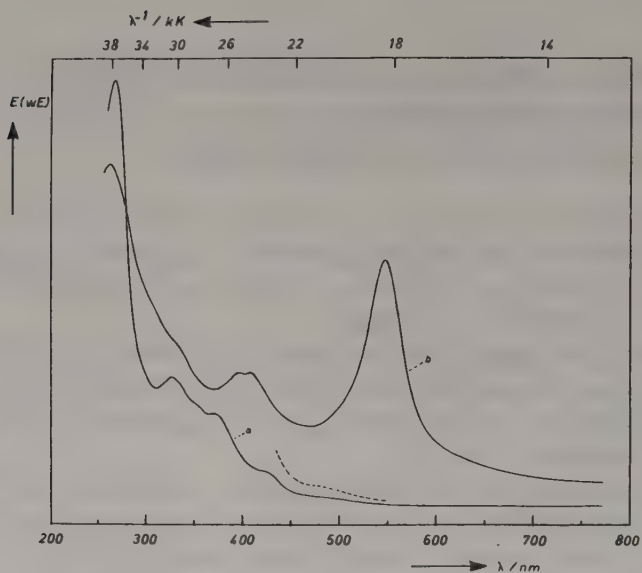


Abb.: 5.1 $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ in verschiedenen Umgebungen

- a) in CHCl_3
b) Film auf Quarz

Tab. 5.1 Bandenlagen von $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ in verschiedenen Umgebungen

Probe	Bandenlage (nm)					
in CHCl_3	267	328	354	376	424	480
Film	260	334(sh)		396,408		547
P_0	nicht re-	"		394,406		531
	gistriert					
P_1	- " -	"		" ,408		557
P_2	- " -	"		" ,413		573
P_3	- " -	"		" ,419		608
P_4	- " -	"		" ,424		624

Das Spektrum dieses Komplexes mit der Symmetrie D_{2h} ist durch einen sehr intensiven Übergang bei 267 nm ($\epsilon=1.4 \cdot 10^4$)^{+))} charakterisiert, dem sich drei Banden bei geringerer Energie (328, 354, 376 nm) mit relativ schwächeren Extinktionskoeffizienten ($\epsilon=3.8 \cdot 10^3$, $3.1 \cdot 10^3$, $2.9 \cdot 10^3$) anschließen. Im nahen sichtbaren Bereich ist deutlich eine Bande bei 424 nm ($\epsilon=1.2 \cdot 10^3$) erkennbar, unter deren Flanke sich ein Übergang bei 480 nm ($\epsilon=4.0 \cdot 10^2$) abzeichnet.

Die registrierten Bandenlagen stimmen gut mit dem Chloroform-Spektrum von Banks et al (153) bzw. jenem von Anex et al (155) überein, wobei letztere den Komplex in einer Äthanol/Chloroform-Lösung spektroskopiert haben.

G.Maki gibt für $Ni(dmgh)_2$ in $CHCl_3$ ($C=5 \cdot 10^{-4}$ Mol/) Übergänge bei 325, 370, 410 und 475 nm an.⁺⁺⁾

In keinem Fall wurde in der neueren Literatur von weiteren niederenergetischen Übergängen des $Ni(dmgh)_2$ berichtet, sofern es überwiegend low-spin Verhalten zeigt.

ii) Film von $Ni(dmgh)_2$

Daneben wurde die Verbindung in ihrem festen Zustand spektroskopiert (Abb. 5.1, Spektrum b). In ihrem eigenen Kristallverband sind die jeweils planaren Moleküle so senkrecht übereinander angeordnet, daß die Nickelatome entlang der c-Achse eine Kette mit einem intermolekularen Nickel-Abstand von 3.245 Å bilden. Die in-plane Achsen (001 Ebene) der individuellen Moleküle sind alternierend um 90° gegeneinander gedreht (13). Jedes $Ni(dmgh)_2$ Molekül befindet sich somit axial unter dem Einfluß von zwei benachbarten Nickelliganden mit positiven Ladungseigenschaften.

+) Anmerkung: ϵ in $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

++) Anmerkung: Allerdings sind die ermittelten Extinktionswerte deutlich geringer als die hier angegebenen bzw. Anex et al (155) bzw. Basu et al (154) publizierten. Maki gibt folgende Werte an (155).

475 nm	120	} $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
410 nm	520	
370 nm	1440	
325 nm	2000	

Festes $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ zeigt ebenfalls diamagnetisches Verhalten.

Das von mir registrierte spektrale Verhalten des aus der Chloroform-Lösung gebildeten Films steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die Ohashi et al (156) an einem analog präparierten Film von $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ beobachten konnten. Das Spektrum zeigt eine intensive grüne Absorptionsbande bei 547 nm, die mit vergleichbarer Intensität bei keinem Lösungsspektrum beobachtet wird, bei denen die Komplexe überwiegend low-spin koordiniert sind.⁺)

Dabei handelt es sich entsprechend den Ergebnissen von Anex et al (155) sowie Ohashi et al (156) um einen relativ zur Molekülebene out-of-plane Übergang, dessen beträchtliche Intensität⁺⁺⁾ ($\epsilon=5340$) einen reinen d-d Übergang ausschließt. Diese Bande wird ebenfalls bei anderen Dioximkomplexen des $\text{Ni}(\text{II})$ mit isomorpher Kristallstruktur gefunden, wobei sich eine Rotverschiebung und Intensitätszunahme mit verringertem intermolekularen Nickel-Abstand beobachten läßt (155).

Das Spektrum des Films unterscheidet sich von jenem des Kristalls durch eine geringfügige bathochrome Verschiebung (ca. 305 cm^{-1}) der grünen Absorptionsbande (156).

Die verbleibenden Banden bei ca. 260, 316, 334 nm und einem charakteristischen Dublett (396, 408 nm) sind wesentlich in-plane Anregungen.

Der von Basu et al (154) registrierte Übergang bei 971 nm konnte im Rahmen nachfolgender Experimente nicht reproduziert werden (161).

Die Spektren von $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ im festen bzw. gelösten Zustand werden in Kap. 5.2.2 auch hinsichtlich des Charakters der Übergänge noch eingehend diskutiert.

+) Anmerkung: Die Verbindung ist bei RT nahezu unlöslich in H_2O , sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Benzol, CHCl_3 , Eisessig und Pyridin (160).

++) Anmerkung: Der Extinktionskoeffizient wurde (155) entnommen und bezieht sich auf die Bande bei 538 nm des kristallinen $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$. Es wird hier angenommen, daß er in $1 \cdot \text{cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ angegeben ist.

iii) Spektrales Druckverhalten von $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$

Druckspektren von festem $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ wurden erstmals von Zahner und Drickamer (43) publiziert. Dabei wird von ihnen wesentlich das spektrale Verhalten der grünen Absorptionsbande bei Drucken bis 150kbar diskutiert.

Abb.5.2 sind die Spektren eines $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ -Films unter Druck in einer Diamant-Hochdruck-Zelle zu entnehmen für den Spektralbereich von 280 bis 770 nm. Die Spektren wurden registriert, nachdem der Film mehrfach Drucken bis zu ca. 31kbar ausgesetzt wurde. Nach Durchlaufen eines Druckzyklus konnte das Ausgangsspektrum des Films mit dem Maximum der grünen Bande bei 531 nm sicher reversibel gemessen werden. Die gute energetische Übereinstimmung der grünen Absorptionsbande mit dem von Zahner et al berichteten Wert (528 nm) für festes $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ unter atmosphärischen Druck läßt sich möglicherweise darauf zurückführen, daß dieser ebenfalls einen Film gemessen hat. Dieser kann bei Verdünnen der $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ -Kristallite mit NaCl durch Verreiben entstanden sein, wobei die Kristallstruktur leicht gestört wurde (z.B. durch Vergrößerung des axialen Nickelabstandes).

Aus dem jeweiligen spektralen Verlauf ist ersichtlich, daß besonders der out-of-plane Übergang (531 nm) empfindlich auf die Druckzunahme reagiert. Dabei geht die beobachtbare visuelle Verfärbung des Films von Orange über Rot nach Grün einher mit einer signifikanten Rotverschiebung der grünen Bande um bis zu 2806.8 cm^{-1} bzw. 93 nm.

Das Dublett (393, 407 nm) spaltet bei zunehmendem Druck ebenfalls auf, wobei sich wesentlich der langwellige Übergang

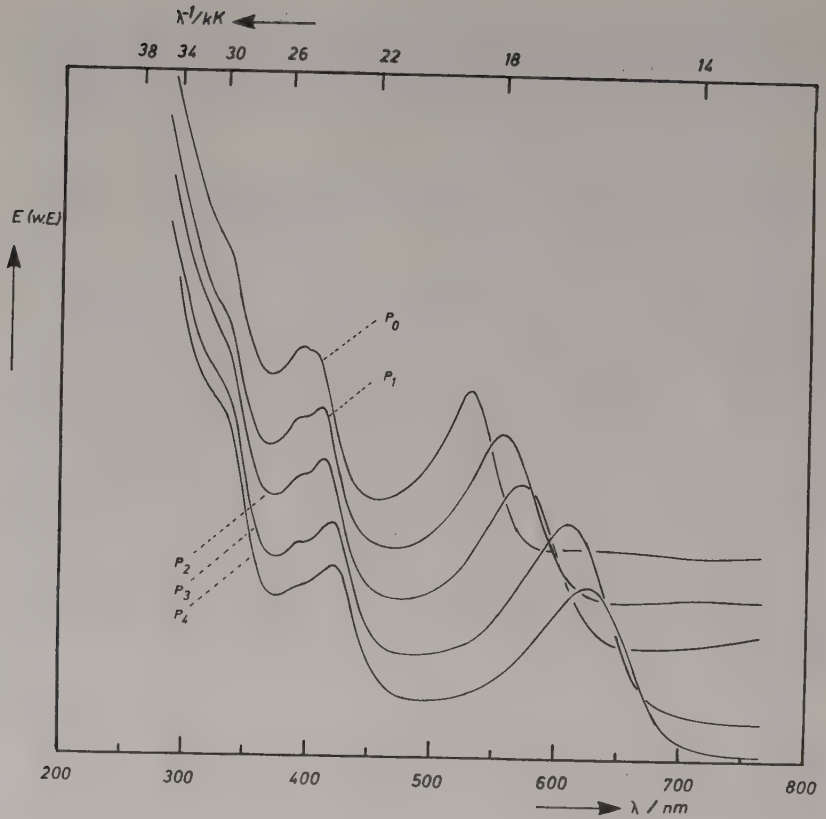


Abb. 5.2 Druckspektren eines Films von $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$

P_0 : atmosphärischer Druck

P_1 : 9 kbar, P_2 : 14 kbar

P_3 : 25 kbar, P_4 : 31 kbar

bathochrom (1045.6 cm^{-1} bzw. 18 nm) mit relativem Intensitätsgewinn zur höherenergetischen Bande verschiebt. Zwar ist dieser Shift gleichsinnig zu jener der grünen Absorptionsbande, allerdings nicht von einer vergleichbaren Größe (1045.6 cm^{-1} bzw. 18 nm , gegenüber 2806.8 cm^{-1} bzw. 93 nm , bei ca. $P=31 \text{ kbar}$). Die hochenergetischen in-plane Übergänge im UV verändern sich nicht signifikant bei den angewendeten Drucken in Bandenlage und -kontur.

Den gemessenen energetischen Änderungen der charakteristischen Bande des Ni(dmgH)_2 lassen sich unter Verwendung der Ergebnisse von Zahner und Drickamer (43) Drucke bis zu ca. 31 kbar zuordnen. Demgegenüber ergibt sich nach der Eichkurve von Davis (44) für den hier maximal beobachteten Shift (2806.8 cm^{-1}) ein Druck von ca. $P=24.4 \text{ kbar}$. Diese Unterschiede zeigen die Problematik bei der Angabe verlässlicher Druckwerte (vgl. Kap. 2.4.2). Drickamer hat seine Zelle mit Substanzen geeicht, deren Druckverhalten mit einer Bridgman-Zelle erhalten wurde. Letztere arbeitet allerdings nicht frei von Druckgradienten, sodaß keine exakten Druckwerte resultieren.

Davis hat ihre Eichkurve mit einer Diamant-Hochdruckzelle unter Verwendung einer durchbohrten Metallmaske erhalten. Bei dieser Technik ist die Probe in der Bohrung plaziert. Damit soll ihr Ausweichen zum Rand des Diamantstempels unter Druck verhindert und so quasi hydrostatische Druckverhältnisse erzeugt werden (162).

Die Eichung des Ni(dmgH)_2 erfolgt nun bei Davis, indem Flüssigkeiten zusätzlich zur Probe gegeben werden und deren Festpunkt bestimmt wird. Da die Druckwerte ebenfalls von Bridgman entnommen werden, ergibt sich ein vergleichbares Problem wie bei Drickamer. Ihre dennoch geringeren Werte erklären sich wahrscheinlich daraus, daß die Kompressibilität des Ni(dmgH)_2

durch Verdünnen der Chelatverbindung mit gewissen Salzen beeinflusst wird (63). Möglicherweise ist auch die Kompressibilität der Metallmaske (gasket) zu berücksichtigen, denn gemäß der Gasket-Technik ist die Kopffläche des kleineren Diamanten immer größer als die Bohrung im Metall (162). Zudem ist die von Davis (44) angenommene Unlöslichkeit des $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ gegenüber einigen der von ihr verwendeten Flüssigkeiten nur in erster Näherung zutreffend.

5.2.2 Diskussion der Spektren

Die Deutung des spektralen Verhaltens von $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ ist insofern erschwert, als der Bandenverlauf im Lösungsspektrum signifikant von jenem der kristallinen Verbindung abweicht. Im folgenden sei zunächst eine Interpretation des Lösungsspektrums im Rahmen der klassischen Ligandenfeldtheorie vorgestellt, mit der insbesondere der geringe Paramagnetismus der Verbindung in stark koordinierenden Lösungsmitteln nachvollziehbar ist. Hieran anschließend wird die von Anex et al (155) vorgeschlagene Deutung des Lösungs- und Kristallspektrums von $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ erläutert. Sie basiert auf einer Einelektronen MO-Näherung und ist eher kompatibel mit den beobachteten hohen Extinktionskoeffizienten (größenordnungsmäßig: $\epsilon = 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) der Banden.

Die Diskussion des Spektrums von $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ in CHCl_3 im Rahmen der Ligandenfeldtheorie muß für die Zuordnung der Übergänge die gemessenen magnetischen Momente (0 BM) des Moleküls berücksichtigen. Nimmt man an, daß aufgrund des Verdünnungsgrades der Lösung keine Wechselwirkung der $\text{Ni}(\text{II})$ Chelatmoleküle erfolgt und vernachlässigt ferner die Donoreigenschaften des Chloro-

forms als axialen Liganden, so läßt sich die Verbindung als planarer vierfachkoordinierter Komplex begreifen. Dann sollte ferner das spektrale Verhalten durch eine erhöhte Symmetrie nach D_{4h} sinnvoll beschreibbar sein, da die vier unmittelbar koordinierenden Stickstoffliganden hinsichtlich ihrer Abstände und gebundenen Restmoleküle etwa gleich sind und somit dasselbe Feld erzeugen sollten. Mit einem Energieniveauschema für vierfach koordinierte Ni(II) Komplexe (Fig. 1 in (110)) lassen sich dann analog zu Maki (159) die Banden bei 425 und 480 nm den Übergängen $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2g}$ bzw. $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ zuordnen. Eine axiale Koordination des Chelaten durch Liganden mit relativ großen Donoreigenschaften (z.B. Pyridin) bewirkt nach Maki eine bathochrome Verschiebung dieser d-d Übergänge (460, 510 nm) und eine Zunahme des magnetischen Momentes (159). Der entsprechende Wert für Pyridin (1.5 BM) liegt zwischen jenem für Ni(II) Komplexe mit O_h -Symmetrie (3.2 BM) und rein diamagnetischen D_{4h} -Komplexen (0 BM). Somit läßt sich beim $Ni(dmgh)_2$ in Pyridin auf eine etwa gleiche Besetzungshäufigkeit des tiefsten Singlett- bzw. Triplettzustandes schließen, d.h. beide Zustände sollten energetisch näherungsweise entartet sein. Dies erklärt sich aus dem energetischen Anstieg bzw. Abfall des niedrigsten Singlett- bzw. Triplettzustandes beim Übergang von Vierfach- zu Sechsfachkoordination (110). Die energetische Differenz zwischen den Übergängen $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ bzw. $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2g}$ verringert sich dabei (vgl. Fig. 8 in (159)), mit der Konsequenz, daß sich die d-d Banden nach 460 bzw. 510 nm bathochrom verschieben.

Eine vergleichbare Interpretation des magnetischen Verhaltens tetragonaler Ni(II) Komplexe in stark axial koordinierenden Lösungsmitteln haben Ballhausen und Liehr in (163) vorgestellt.

Demgegenüber sollte der sechsfach koordinierte Nickel(II) Komplex $\text{Ni}(\text{dmgH})_2 \text{Cl}_2$ aufgrund des magnetischen Verhaltens (3.23 BM (164)) eindeutig einen Triplettgrundzustand aufweisen. Dies läßt sich auf die relativ schwächere Feldstärke der in-plane Liganden zurückführen. Jørgensen et al (165) ordnen den registrierten Banden des entsprechenden Reflexspektrums 0. Übergänge zu $(^3A_{2g} (^3F) \rightarrow ^3T_{2g} (^3F): 917 \text{ nm};$
 $^3A_{2g} (^3F) \rightarrow ^3T_{1g} (^3F): 585 \text{ nm})$.
 Allerdings können zwei Einwände gegen die von Maki (159) vorgeschlagene Bandenzuordnung für $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ im Rahmen der D_{4h} -Symmetrie vorgebracht werden:

a) Diskutiert man das spektrale Verhalten von $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ im Rahmen der klassischen Ligandenfeldtheorie, so sind bei stark koordinierenden Lösungsmitteln ebenfalls spinerlaubte Triplett-Übergänge zu erwarten, da der tiefste Singlett-bzw. Triplettzustand aufgrund des magnetischen Verhaltens näherungsweise energetisch entartet sein sollte. Diese Übergänge sollten insbesondere im langwelligeren Bereich des Spektrums nachweisbar sein, da hier kaum eine Überlagerung mit den intensiven Singlettübergängen zu erwarten ist. Diese werden von Maki jedoch nicht diskutiert und der Spektralbereich ist auf 600 nm begrenzt (159).

b) In neuerer Zeit untersuchten Anex et al (155) verschiedene Nickel-(II)-glyoximat-Komplexe mit der Polarisationspektroskopie. Die entsprechenden Lösungsspektren unterscheiden sich kaum untereinander und differieren ebenfalls nicht wesentlich vom Spektrum des kristallinen α -Ni(II)Äthylmethylglyoxims (α -Ni EMG) mit Banden bei ca. 495, 435, 382, 365, 324 nm. In der kristallinen Verbindung des α -Ni EMG ist Sauerstoff das relativ zum Nickel naheste ($3.44 \text{ \AA}$) nichtbindende Atom, während

Das in Abb. 5.3 dargestellte Termdiagramm wurde von Maki (110) für vierfachkoordinierte Komplexe mit D_{2h} -Symmetrie entwickelt, also für solche, bei denen beispielsweise zweizählige Liganden in trans-Stellung angeordnet sind. Die gemäß diesem Termschema getroffene Bandenzuordnung für $Ni(dmgH)_2$ ist allerdings nur schematisch. Nimmt man gemäß diesem Diagramm den Fall gleicher Dipolmomente ($\mu_1 = \mu_2 = 1$) für die in trans-Stellung koordinierenden Liganden an und simuliert damit $Ni(dmgH)_2$, so müßten auch beim vierfach koordinierten Komplex Triplettübergänge auftreten, was dem magnetischen Verhalten des Komplexes widerspricht. Es kann jedoch angenommen werden, daß beispielsweise durch ein größeres Dipolmoment, der tiefste Singlettzustand beträchtlich abgesenkt wird.

Unter dem Einfluß starker axialer Donormoleküle (z.B. Pyridin) kann eine bathochrome Verschiebung der beiden niederenergetischen Übergänge erwartet werden. Allerdings wären hierfür noch Rechnungen im Rahmen der Ligandenfeldtheorie notwendig, die den spezifischen Verhältnissen im $Ni(dmgH)_2$ angepaßt sind. Gleichwohl läßt sich Fig. 7 in (110) entnehmen, daß bei D_{2h} -Symmetrie ebenso wie bei D_{4h} -Symmetrie ein energetischer Anstieg bzw. Abfall des niedrigsten Singlett- bzw. Triplettzustandes infolge einer starken axialen Störung auftritt.

Anex et al (155) interpretieren das spektrale Verhalten von gelöstem wie festem $Ni(dmgH)_2$ im Rahmen einer Einelektronen MO-Näherung, die von Gray und Ballhausen (166) für tetragonale Komplexe mit d^8 -Konfiguration entwickelt wurde. Die quantenchemischen Rechnungen sind allerdings den Besonderheiten (D_{2h} -Symmetrie, keine in-plane π -Orbitale) des $Ni(dmgH)_2$ angepaßt.

Die Banden des Spektrums von $Ni(dmgH)_2$ in $CHCl_3$ bei 353, 373

und 435 nm werden dabei in Übereinstimmung mit dem Polarisationsverhalten paritätserlaubten Metall-Ligandübergängen nach $B_{1u} (P_z, \pi^*)$, einem Term mit relativ großem metallischen Anteil, zugeordnet.⁺)

Beim Übergang zum kristallinen $Ni(dmgh)_2$ bewirkt nun eine nicht näher spezifizierte elektrostatische intermolekulare Nickel-Wechselwirkung die energetische Stabilisierung des B_{1u} Terms. Offensichtlich ist der wesentliche Unterschied hinsichtlich der axialen Koordination des Nickelzentralatoms darin zu sehen, daß die axialen Liganden im Fall der Lösung negative und beim Kristall positive Ladungseigenschaften aufweisen.

Die Absenkung des B_{1u} Terms ist verbunden mit einer bathochromen Verschiebung der drei Übergänge bei 353, 373 und 435 nm des Lösungsspektrums nach 397, 408 und 538 nm im Festkörperspektrum von $Ni(dmgh)_2$. Dabei nimmt der metallische Charakter der grünen Absorptionsbande ($d_z^2, \sigma \rightarrow P_z, \pi^*$) zu, was an der hohen Intensität des Übergangs bei relativ geringer Halbwertsbreite erkennbar ist.

Somit geht die charakteristische grüne Absorptionsbande bei 538 nm des kristallinen $Ni(dmgh)_2$ aus der Bande bei 435 nm des Lösungsspektrums hervor. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Polarisationsverhalten der entsprechenden Bande bei 435 nm des α -Ni EMG. Zudem fügt sich dessen kurzwellige Bandenlage bei geringer Intensität gut in jenen experimentellen Trend ein, wonach ein abnehmender intermolekularer Nickel-Abstand in verschiedenen kristallinen $Ni(II)$ glyoximat-Komplexen mit einer bathochromen Verschiebung dieses out-of-plane Übergangs und parallelem Intensitätsgewinn verbunden ist. (α -Ni EMG: 435 nm, $NiNi=4.75 \text{ \AA}$, $Ni(dmgh)_2$: 538 nm, $NiNi=3.245 \text{ \AA}$). Die langwellige Bande bei 495 nm im Spektrum von α -Ni EMG zeigt demgegen-

⁺) Anmerkung: Das höchste unbesetzte MO mit d-Anteil ist $b_{1g} (d_{xy}, \sigma)$

über keinen derartigen Shift und verliert an Intensität mit abnehmender Nickel-Distanz.

Die Kompression eines Films von $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ infolge mechanisch angewendeten Drucks sollte insbesondere den intermolekularen Nickel-Abstand verringern. Tatsächlich kann eine reversible bathochrome Verschiebung beobachtet werden. Dies ist kompatibel mit einer energetischen Stabilisierung des B_{1u} -Terms. Dagegen wird keine Intensitätszunahme beobachtet. Möglicherweise kann dies zurückgeführt werden auf eine druckbedingte Vergrößerung der Halbwertsbreite. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß der Grund für die hohe Intensität der Bande bei 538 nm in der Literatur umstritten ist. Nach Anex et al (155) sollte aufgrund der großen Nickeldistanz ein intramolekularer Übergang vorliegen (vgl. auch 43, 154, 157). Demgegenüber gewinnt entsprechend Ohashi et al (156) dieser intramolekulare Übergang im Kristall an Intensität durch eine sog. interatomare charge-transfer Anregung (vgl. auch 152,153).

Sofern es sich bei den Dublettbanden ebenfalls um Übergänge nach B_{1u} handelt, wäre gleichfalls eine Rotverschiebung mit abnehmender Nickel-Distanz zu erwarten. Letzteres kann für die niederenergetische Absorption bei zunehmendem Druck auch beobachtet werden. Die höherenergetische verschiebt sich hingegen kaum und weist eine relativ zur benachbarten abnehmende Intensität auf (vgl. Abb. 5.2). Dieses von der MO-Beschreibung abweichende spektroskopische Verhalten wird ebenfalls von Anex et al (155) für die isostrukturellen $\text{Ni}(\text{II})$ Chelate mit unterschiedlichem intermolekularen Nickel-Abstand referiert. Nach Anex et al (155) ergibt sich das Dublett bei 396, 408 nm im Kristallspektrum von $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ aus der D_{2h} -Symmetrie des Komplexes, d.h. die beiden den Banden zugeordneten Übergänge

sind bei D_{4h} -Symmetrie entartet.

Dann läßt sich möglicherweise das spektrale Druckverhalten des Doppelpeaks erklären durch eine Symmetrieerhöhung nach D_{4h} infolge des Drucks. Dabei verschiebt sich der Übergang bathochrom mit der Stabilisierung des B_{1u} -Terms, während die höher-energetische Bande an Intensität verliert.

5.3 Immobilisierung von Komplexen des Bis(dimethylglyoximato) Ni(II) in der Faujasitmatrix

5.3.1 Zur Präparation von immobilisierten Bis(dimethylglyoximato) Komplexen des Co(II) und Ni(II)

Die Synthese der immobilisierten Nickel- bzw. Kobaltchelate mit Dimethylglyoxim als Ligand erfolgte über eine mehrstufige Reaktionssequenz. Der prinzipielle Präparationsweg war hierbei unabhängig von der Art des gewünschten Komplexes ($Ni(dmgh)_2$ bzw. $Co(dmgh)_2$) und wird deshalb für beide Chelate zusammenfassend dargestellt. Bei den nachfolgend beschriebenen Proben handelt es sich um solche, die für die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen bzw. für die EPR-Spektroskopie oder im Rahmen der Elektronenanregungsspektroskopie verwendet wurden. Für die Synthese der immobilisierten Chelatkomplexe wurden dehydratisierte Ni_nNaX ($380^\circ C$, synth. Luft) bzw. Co_nNaX ($380^\circ C$, Argon) eingesetzt, die gemäß der Vorschrift in Kap.4.3.1 erhalten wurden. Dabei wurde ein Austauschgrad $\alpha=18$ bzw. 36% oder $n=8$ bzw. 16 angestrebt, der es ermöglicht, daß sich bei Reaktion aller ausgetauschter Übergangsmetallkationen zum Chelaten rechnerisch ein bzw. zwei Bis(dimethylglyoximato)-Komplexe pro Supercage bilden können.

Der Ligand Dimethylglyoxim wird im weiteren mit dmgH_2 abgekürzt.

i) Adsorption von dmgH_2 durch dehydratisierte Zeolithproben

Der Komplexbildner wurde vor der Reaktion zum Trocknen in ein Schlenkrohr überführt und jeweils 2h bei Raumtemperatur/ 10^{-3} mbar und anschließend ca. $50^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar evakuiert.

Die Adsorption des dmgH_2 erfolgte in einer speziell gefertigten Glasampulle, wobei der dehydratisierte Zeolith und dmgH_2 in deren jeweilige Kammer unter inerten Bedingungen eingeführt wurden. Der Komplexbildner lag dabei bezogen auf eine Reaktion aller ausgetauschter Übergangsmetallionen im Überschuß vor (ca. 1g dmgH_2 auf 3g Zeolith, d.h. Überschuß ca. 150%), da nur so ein gleichartiges Adsorptions- bzw. Reaktionsverhalten des Zeolithpulvers erreichbar war. Bei Verwendung stöchiometrischer Eduktverhältnisse in Bezug auf die Chelatbildung war dies nicht möglich. Letzteres war erkennbar an der unterschiedlichen Farbe der Zeolithkristalle nach vollständigem Verbrauch des dmgH_2 .

Die Glasampulle wurde sodann evakuiert (max. 10^{-5} mbar), abgeschmolzen und in einen auf 100°C temperierten Trockenschrank gegeben. Um eine gleichförmige Beladung der Zeolithe mit dmgH_2 zu gewährleisten, wurde das Pulver mehrfach umgeschüttelt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Probe unter inerten Bedingungen in ein Schlenkrohr überführt, wobei die entsprechende Glasmembran der Ampulle vorsichtig durchstoßen wurde, ohne die Probe durch Glasrückstände zu verunreinigen. Die Nickel- bzw. Kobaltzeolithe waren hiernach von gelber bzw. oliver Farbe.

Bezeichnung der Proben: Me_nNaX (380°C , dmgH_2)

ii) Adsorption von kleinen Molekülen ($\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2$)

Durch die sauerstoffempfindliche Probe Co_nNaX (380°C , dmgH_2) wurde, nachdem sie in ein Rohr mit Fritte unter inerten Bedingungen überführt war, 4h lang ein mit H_2O gesättigter, sauerstofffreier Argonstrom geführt und die Probe dabei häufig umgeschüttelt. Bereits nach kurzer Zeit zeigte sich ein Farbumschlag von oliv nach gelb. Die Probe wurde dann 15h bei 25°C stehengelassen in hydratisierender Atmosphäre und hiernach 2h bei ca. 10^{-3} mbar getrocknet.

Die nicht sauerstoffempfindliche Probe Ni_nNaX (380°C , dmgH_2) wurde bis zu 48h einer hydratisierenden Atmosphäre ausgesetzt. Die Farbe wechselte von gelb nach rot.

Bezeichnung der Proben: Me_nNaX (380°C , dmgH_2 , H_2O)

Für die Reaktion von Co_nNaX (380°C , dmgH_2 , H_2O) mit molekularem Sauerstoff wurde durch die Probe 4h bei 25°C ein über Molekularsieb (Linde 4A) getrockneter Sauerstoffstrom geführt.

Bezeichnung der Proben: Co_nNaX (380°C , dmgH_2 , $\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2$)

5.3.2 Magnetische Suszeptibilitäten von mikrokristallinen Faujasitproben

5.3.2.1 Experimentelles

Die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen wurden in einer Meßanordnung nach der Faraday-Methode bei Raumtemperatur durchgeführt.^{+) Die Messungen erfolgten unter Variation der Feld-}

+) Anmerkung: Die Suszeptibilitätsmessungen wurden von Frau Dipl. Chem. A. Jourdan, Universität Bremen, durchgeführt und sind in (167) beschrieben.

stärke, wobei mit dem Elektromagneten B-E15 (Fa. Bruker) Magnetfelder bis etwa 10 KOe erzeugt werden konnten. Die Kraft wurde mit einer elektronischen Vakuummikrowaage gemessen (Fa. Satorius).

Die Eichung der Apparatur erfolgte indirekt mit $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (p.A., Fa. Merck) als Eichsubstanz. Alle Meßwerte wurden um die Blindwerte der Probengefäße korrigiert. Die dehydratisierten bzw. dehydratisiert mit dmgH_2 versehenen Proben $\text{-Ni}_{6.6}\text{NaX}$ und $\text{Ni}_{12}\text{NaX-}$ wurden, nachdem sie entsprechend der in den Kap. 5.3.1 geschilderten Weise präpariert waren, unter inerten Bedingungen in die verschließbaren Probengefäße (Quarzschliffwägelgläschen) die Suszeptibilitätsmessung eingeführt und sofort vermessen. Die anschließenden Experimente zur Adsorption von Wasser bzw. zur Desorption erfolgten an denselben Proben in ihren jeweiligen Probengefäßen in Wasserdampf gesättigter Atmosphäre bei Raumtemperatur bzw. in einem Trockenschrank bei ca. 100°C , Tabelle 5.2 gibt einen Überblick über die Präparationsbedingungen der Proben, deren Farbe und Bezeichnung.

Tabelle 5.2: Probenübersicht

Bezeichnung der Proben	Farbe	Präparationsbedingungen
Ni_nNaX	grün	Ni^{2+} ausgetauschter Faujasit hydratisiert
Ni_nNaX (400°C)	grau-violett	Probe dehydratisiert in synthetischer Luft bei 400°C
Ni_nNaX (400°C , dmgH_2)	gelb	Reaktion einer dehydratisierten Probe mit dmgH_2 über Gasphase bei 100°C
Ni_nNaX (400°C , $\text{dmgH}_2, \text{H}_2\text{O}$)	rot	Adsorption von Wasser bei 25°C (2 Tage) durch die vorangegangene Probe
Ni_nNaX (400°C , $\text{dmgH}_2, \text{H}_2\text{O}$) D_1	rosa	Erwärmung der vorangegangenen Probe bei 100°C (1 Tag)
Ni_nNaX (400°C , $\text{dmgH}_2, \text{H}_2\text{O}$) D_2	gelb/ocker	weitere Erwärmung bei 100°C (6 Tage)

Index n bezeichnet die Zahl ausgetauschter Ni^{2+} -Ionen pro Einheitszelle (u.c.): $n=6.6, 12.0$

Tabelle 5.3: Gehalt an dmgH_2

Probe	dmgH_2 pro supercage		dmgH_2 pro u.c. +)
	N	C	
NaX (400°C , dmgH_2)	5.5	5.46	43.84
$\text{Ni}_{6.6}\text{NaX}$ (400°C , dmgH_2)	3.25	3.17	25.70
Ni_{12}NaX (400°C , dmgH_2)	1.77	1.8	14.28

+) gebildet aus dem Mittelwert des Stickstoff- bzw. Kohlenstoffanteils

Der Gehalt an dmgH_2 wurde mit der Elementaranalyse durch Bestimmung des prozentualen Stickstoff- bzw. Kohlenstoffanteils der dehydratisiert mit Dimethylglyoxim versehenen Proben ermittelt (vgl. Tabelle 5.3). Der Wassergehalt vor dem Dehydratisieren bzw. nach Adsorption von Wasser wurde durch gravimetrische Differenzmessungen (vgl. Tabelle 5.4) bestimmt.

Von den mit dmgH_2 beladenen Zeolithen wurden jeweils zwei Proben parallel behandelt und vermessen. Ihre magnetischen Momente unterscheiden sich in der Regel nicht signifikant, sodaß auf ein gleichartiges Reaktionsverhalten geschlossen werden kann. In Tabelle 5.4 sind deshalb die jeweiligen Mittelwerte aufge-

führt. Die magnetischen Momente der Einzelmessung sind mit einem mittleren Fehler von 2,5 bzw. 2,6 % bei $\text{Ni}_{6.6}\text{NaX}$ bzw. Ni_{12}NaX behaftet.

5.3.2.2 Ergebnisse der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen

i) Auswertung

Für die Auswertung der Meßergebnisse ist es notwendig, die Zusammensetzung der Einheitszelle für die jeweils vermessene Probe zu ermitteln. Sie ergibt sich durch Bestimmung der Variablen n, m und q in der folgenden Bruttoformel für die allgemeine Probeneinheitszelle:



Die Werte für die Variablen n, m und q können den Tabellen 5.3, 5.4 entnommen werden.

Für die Bestimmung der Suszeptibilität des Nickel in einem Gramm Probe (χ_{gkorrr}) müssen die gemessenen Grammsuszeptibilitäten der Proben (χ_{gp}) korrigiert werden um den jeweiligen relativen Suszeptibilitätsanteil der Probenkomponenten (χ_{gi}). Je nach Probe sind dies die diamagnetischen Bestandteile NaX, dmgH₂ und Wasser. Deren Grammsuszeptibilitäten wurden selbst gemessen bzw. der Literatur entnommen und die Werte als unverändert in der jeweiligen Probe vorausgesetzt. Für die Suszeptibilität des Nickels in einem Gramm Probe ergibt sich somit:⁺⁾

$$\chi_{\text{gkorrr}} = \chi_{\text{gp}} - \frac{\chi_{\text{gi}} \cdot M_i}{M_{\text{uc}}} = (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$$

+) Anmerkung: Das Korrekturglied für die Berücksichtigung des Diamagnetismus des Nickeliens wurde berücksichtigt.
 $\chi_{\text{dia, Ni}} = -12 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3 \cdot \text{Grammion}^{-1} \text{ (168)}$

M_i : Molekulargewicht der i-ten Komponente in einem Mol Probe.

Bei Berücksichtigung des Molgewichtes der jeweiligen Proben-einheitszelle (M_{uc}), in der n Mole Nickel eingetauscht sind, ergibt sich die Suszeptibilität von einem Mol Nickel ($\chi_{m Ni}$)- das in einem n-tel Mol Probe enthalten ist- durch die Beziehung⁺⁾

$$\chi_{mNi} = \frac{M_{uc} \chi_g \text{ Korr}}{n} \quad (\text{cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1})$$

Der Suszeptibilitätsverlauf von Zeolithproben läßt sich in guter Näherung durch das Curiesche-Gesetz ($\chi_m = C/T$) beschreiben (93,169). Für das experimentelle magnetische Moment (n_{exp}) von einem Mol Nickel in der Zeolithprobe gilt dann, sofern dieses auf ein Bohrsches Magneton (μ_B) bezogen wird,⁺⁾ die folgende Beziehung:

$$n_{exp} = \frac{\mu_{exp}}{\mu_B} = 2.828 (T \cdot \chi_{mNi})^{1/2}$$

Hierbei wird n_{exp} als die experimentelle Zahl Bohrscher Magnete bezeichnet.

ii) Darstellung und vorläufige Diskussion der Ergebnisse

Entsprechend der dargestellten Auswertungsweise ergeben sich dann die in Tabelle 5.4 aufgeführten korrigierten Suszeptibilitätswerte bzw. magnetischen Momente der verschiedenen Proben.⁺⁺⁾ Abb. 5.4 gibt die magnetischen Momente in der Reaktionsabfolge wieder. Nach Adsorption von dmgH_2 bzw. anschließender Hydratisierung verringern sich die magnetischen Momente beider Proben

+) Anmerkung: $\mu_{B=\frac{eh}{2m}} = 9.27 \cdot 10^{-21} \text{ Oe cm}^3$

++) Anmerkung: Die Auswertung in (167) erfolgte unter der Annahme von 32 dmgH_2/uc für beide Austauschgrade.

Tabelle: 5.4

Ergebnisse der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen

Nr.	P r o b e	H ₂ O/uc	H ₂ O/Ni ²⁺	$\chi_{\text{gkor}} \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\chi_{\text{mNi}}^{-1} \cdot 10^{-3} \text{ Mol}^{-1}$	n _{exp}
1	Ni _{6.6} NaX	278	42	1.60	223	3.24
2	Ni _{6.6} NaX (400°C)	-	-	2.61	188	3.54
3	Ni _{6.6} NaX (400°C, dmglH ₂)	-	-	1.20	335	2.65
4	Ni _{6.6} NaX (400°C, dmglH ₂ , H ₂ O)	214	32	0.45	721	1.80
5	Ni _{6.6} NaX (400°C, dmglH ₂ , H ₂ O)D ₁	15	2.3	0.15	2552	0.96
6	Ni _{6.6} NaX (400°C, dmglH ₂ , H ₂ O)D ₂	-	-	0.16	2401	0.99
1	Ni ₁₂ NaX	290	24	3.21	198	3.44
2	Ni ₁₂ NaX (400°C)	-	-	4.93	178	3.63
3	Ni ₁₂ NaX (400°C, dmglH ₂)	-	-	2.83	277	2.91
4	Ni ₁₂ NaX (400°C, dmglH ₂ , H ₂ O)	172	14	1.49	437	2.30
5	Ni ₁₂ NaX (400°C, dmglH ₂ , H ₂ O)D ₁	27	2.3	1.94	390	2.45
6	Ni ₁₂ NaX (400°C, dmglH ₂ , H ₂ O)D ₂	8.6	0.8	3.05	254	3.04

Legende zu Tabelle 5.4:

Für die Auswertung wurden folgende Grammsuszeptibilitäten berücksichtigt:

NaX (400°C, Ar)	$\chi_g = -0.41 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
dmgH ₂	$\chi_g = -0.44 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
H ₂ O (20°C)	$\chi_g = -0.72 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$

Für die Desorptionsschritte D₁, D₂ (Probe 5,6) wurde die ausschließliche Desorption von H₂O angenommen.

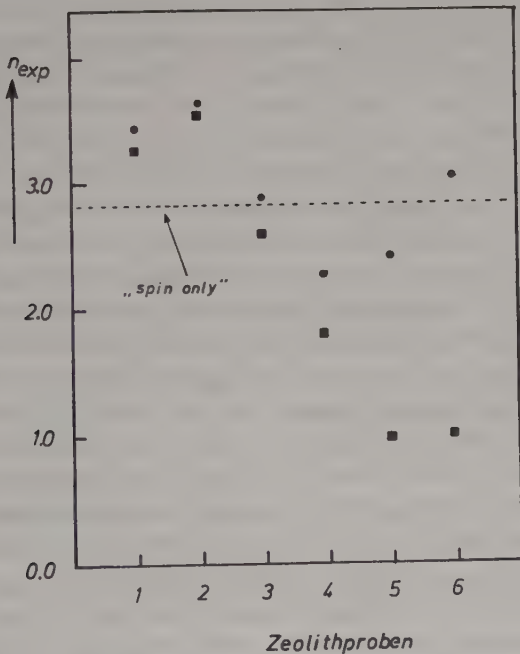


Abb. 5.4 Magnetische Momente in der Reaktionsabfolge

- 1) Ni_nNaX (hydrat), 2) Ni_nNaX (380 °C)
- 3) Ni_nNaX (380 °C, dmgH₂) 4) Ni_nNaX (380 °C, dmgH₂, H₂O)
- 5) bzw. 6) Ni_nNaX (380 °C, dmgH₂, H₂O) D₁ bzw. D₂

■ : n = 6 ● : n = 12

relativ zum dehydratisierten Zustand, wobei der höherausgetauschte Zeolith immer einen vergleichsweise größeren Paramagnetismus aufweist. Die Desorption bewirkt demgegenüber ein unterschiedliches Verhalten. Die magnetischen Momente von $\text{Ni}_{6.6}\text{NaX}$ verringern sich weiter, während jene von Ni_{12}NaX zunehmen.

Vor einer detaillierten Auswertung der erhaltenen magnetischen Momente sei allerdings auf die in Tabelle 5.4 aufgeführten Ergebnisse zur Wasseradsorption hingewiesen (Probe 4). Danach adsorbiert die Probe $\text{Ni}_{6.6}\text{NaX}$ (400°C , dmgH_2) mehr Moleküle Wasser ($214 \text{ H}_2\text{O/uc}$) als die höherausgetauschte Probe (Ni_{12}NaX (400°C , dmgH_2) ($172 \text{ H}_2\text{O/uc}$). Dies ist nicht unmittelbar einsichtig. So ist die Zahl theoretisch bildbarer Nickelchelate in beiden Proben etwa gleich, denn in der höherausgetauschten Probe Ni_{12}NaX (400°C , dmgH_2) können aufgrund des Defizits an dmgH_2 gleichfalls nur ca. sieben Ni(II) -Ionen zum 1:2 Komplex reagieren (vgl. Tab. 5.3). Bei Annahme einer vollständigen Chelatisierung aller ausgetauschter Ni(II) -Ionen wäre demnach zu erwarten, daß sich die Adsorptionskapazität gegenüber Wasser in beiden Proben um den gleichen Betrag reduziert, zumal beide sich nach dem Austausch nicht signifikant in ihrem Wassergehalt ($\text{Ni}_{6.6}\text{NaX}$: $278 \text{ H}_2\text{O/uc}$, Ni_{12}NaX : $290 \text{ H}_2\text{O/uc}$) unterscheiden. Berücksichtigt man darüberhinaus, daß in Probe $\text{Ni}_{6.6}\text{NaX}$ (400°C , dmgH_2) sogar ein Überschuß von ca. 12 dmgH_2 Molekülen hinsichtlich der Chelatbildung vorliegt, so kann erwartet werden, daß in dieser Probe die Adsorptionskapazität gegenüber Wasser sogar geringer ist als in der höherausgetauschten Probe. Es wird jedoch der umgekehrte Fall beobachtet.

Bei den vorstehenden Überlegungen wurde nun implizit angenommen, daß sämtliche Nickelchelate bzw. überschüssige dmgH_2 -Mole-

küle während der Adsorption von Wasser in der Matrix lokalisiert bleiben. Diese Annahme ist jedoch insbesondere bei der niedrig ausgetauschten Probe fragwürdig.

Ein großer Hohlraum eines NaX-Faujasiten enthält im hydratisierten Zustand nach Breck (2-4) ca. 30 Wassermoleküle. Nimmt man nun für $\text{Ni}_{6.6}\text{NaX}$ (400°C, dmgH_2 , H_2O) an, daß sämtliche Chelate bzw. dmgH_2 -Moleküle in der Matrix immobilisiert sind, so sollte das von ihnen benötigte Volumen nur jenem von ca. zwei großen Hohlräumen entsprechen, denn die Probe enthält ca. 215 Moleküle H_2O pro Einheitszelle gegenüber 278 Molekülen H_2O in der hydratisierten Probe $\text{Ni}_{6.6}\text{NaX}$. Diese Schlußfolgerung ist jedoch wenig wahrscheinlich. Es wird deshalb vermutet, daß ein gewisser Teil von dmgH_2 Molekülen im Verlauf des Hydratisierungsprozesses aus dem Porensystem des Faujasiten verdrängt wird.

Letzteres läßt sich mit dem relativ zum dmgH_2 größeren Dipolmoment des kleineren Wassermoleküls erklären. Mit ESCA konnte an vergleichbar präparierten mikrokristallinen Proben in der Tat ein gewisser Anteil von dmgH_2 bzw. $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ auf der äußeren Faujasitoberfläche nachgewiesen werden (170). Die Bildung dieser Chelate läßt sich beispielsweise verstehen, wenn man annimmt, daß Nickelaquo-Komplexe während des Hydratisierungsprozesses in die Nähe der Faujasitoberfläche wandern und dort mit aus dem Porensystem verdrängten dmgH_2 -Liganden reagieren.

Die ausgeführten Überlegungen legen somit den Schluß nahe, daß insbesondere bei der niedrigausgetauschten Probe $\text{Ni}_{6.6}\text{NaX}$ (400°C, dmgH_2 , H_2O) ein gewisser Anteil von dmgH_2 und möglicherweise $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ auf der äußeren Oberfläche der mikrokristallinen Probe lokalisiert ist.

In diesem Zusammenhang ist auch eine Analyse des Gewichtsverlusts beider Proben während der Desorptionsexperimente aufschlußreich. Dabei wurden die korrigierten Grammsuszeptibilitäten in Tab. 5.4 unter der Annahme ermittelt, daß nur Wasser desorbiert wird. Die dann nach der ersten bzw. zweiten Desorptionsstufe in der Matrix verbleibenden Mengen sind jedoch sehr viel geringer als normalerweise bei einer Desorptionstemperatur von 100°C beobachtet wird. Insbesondere wäre dann bei der niedrig ausgetauschten Probe mehr Wasser bei Probe 6 desorbiert als tatsächlich während der Adsorption (Probe 4) aufgenommen wurde.⁺⁾ Somit muß die Gewichtsabnahme infolge mehrtägigen Temperierens bei der niedrigausgetauschten Probe auf die Desorption von Wasser, dmgH_2 und möglicherweise $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ zurückgeführt werden. Dies kann ebenfalls bei der höherausgetauschten Probe angenommen werden, da eine mehrtägige Temperierung bei 100°C keine Desorption nahezu sämtlicher Wassermoleküle bewirken sollte (vgl. Tab. 5.4).

Aus den vorliegenden Experimenten läßt sich allerdings nicht der tatsächliche Anteil von desorbiertem Wasser, dmgH_2 bzw. $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ entnehmen, sodaß man bei der Ableitung der magnetischen Momente verschiedene Annahmen hinsichtlich der Molzusammensetzung der Einheitszelle zugrunde legen kann, die ihrerseits zu unterschiedlichen magnetischen Momenten führen. Nimmt man beispielsweise an, daß während der mehrtägigen Proben temperierung sowohl Wasser als auch dmgH_2 in gewissen Mengen desorbieren, so ergeben sich aufgrund der dann zu berücksichtigenden Zusammensetzung der Einheitszelle Werte für n_{exp} die nur wenig von jenen in Tabelle 5.4 abweichen.⁺⁺⁾ Demgegen-

+) Anmerkung: Pro Mol Einheitszelle (Molzusammensetzung: $\text{Ni}_{6.6}\text{Na}_{72.72}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106} \cdot 25.7 \text{ dmgH}_2 \cdot 215.3\text{H}_2\text{O}$) wurden 4268.2g desorbiert.
Dem entsprechen 36.8 Mol dmgH_2 , 14.8 Mol $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ bzw. 237.1 Mol H_2O .

++) Anmerkung: Für $\text{Ni}_{6.6}\text{Na}_{72.72}\text{K}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106} \cdot 13.2 \text{ dmgH}_2 \cdot 58 \text{ H}_2\text{O}$ ergibt sich mit $\chi_g = -0.24 \cdot 10^{-6} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ der Wert $n_{\text{exp}} = 1.0$

über kann bei angenommener Desorption von Wasser, dmgH_2 und $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ im Fall der niedrigausgetauschten Probe eine deutliche Zunahme der experimentellen Zahl Bohrscher Magnetone simuliert werden.⁺⁾

Letzteres ist wesentlich darauf zurückführbar, daß die Molzahl n an Nickelionen in der Probe herabgesetzt wird und somit die molare Suszeptibilität χ_{mNi} der Probe zunimmt.

Es wird also deutlich, daß die Werte für χ_{mNi} bzw. n_{exp} signifikant von der jeweiligen Molzusammensetzung der Probe abhängen. Diese kann jedoch bei den Desorptionsexperimenten für die niedrigausgetauschte Probe nicht gesichert angegeben werden. Somit sollte eine quantitative Auswertung der entsprechenden magnetischen Momente hier nur mit Vorbehalt erfolgen.

Dies gilt nicht für die Probe $\text{Ni}_{6.6}\text{NaX}$ (400°C , dmgH_2). Hier kann sowohl aufgrund der ESCA-Ergebnisse wie auch der Absorptionsspektroskopie (vgl. Kap. 5.3.3.3) ausgeschlossen werden, daß etwaige $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ -Chelate oder dmgH_2 -Moleküle auf der äußeren Faujasitoberfläche lokalisiert sind. Eine detaillierte Auswertung der magnetischen Momente erfolgt in Kap. 5.3.3.3 bzw.

5.3.3.5.

5.3.3 Absorptionsspektren von Faujasit-Einkristallen mit immobilisierten Komplexen des Bis(dimethylglyoximato) Ni(II)

5.3.3.1 Vorgehensweise bei der in-situ Spektroskopie

Es wurden nickelausgetauschte Faujasiteinkristalle mit einer Kantenlänge von 0.06 bis 0.09 mm für den Ionenaustausch verwendet. Die resultierende Probe wird als $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ bezeichnet, wobei der Index die Zahl der Ni^{2+} -Ionen pro Einheitszelle angibt. Dem entsprechen rechnerisch ca. 0.78 Ni^{2+} -Ionen pro Supercage. Austausch und Dehydratation von $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ Einkristal-

+) Anmerkung: Für $\text{Ni}_{2.6}\text{Na}_{72.7}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106} \cdot 5.2\text{dmgH}_2 \cdot 123.7 \text{H}_2\text{O}$ ergibt sich mit $\chi_g = -0.24 \cdot 10^{-6} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ der Wert $n_{\text{exp}} = 1.75$

len sowie die Präparation der Probe $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2) erfolgten analog Kap. 4.2.1 bzw. Kap. 4.3.1. Alle wasserempfindlichen Proben wurden unter inerten Bedingungen umgefüllt, sofern dies für die in-situ Spektroskopie notwendig war.

Zwei Typen von in-situ Experimenten wurden durchgeführt, mit dem Ziel

- i) die Adsorption des Komplexbildners dmgH_2 an $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C) bei Temperaturen bis 100°C sowie
- ii) die Wechselwirkung von extern präpariertem $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2) mit Wasser aus der Gasphase zu untersuchen.

i) Bildung von Ni(II) dmgH_2 Komplexen

Es wurden Experimente zur Adsorption von dmgH_2 an hydratisierten und dehydratisierten $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ Einkristallen durchgeführt:

a) Die Spektroskopie der Reaktion von $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}(\text{hydrat})$ mit dmgH_2 erfolgte in einer geschlossenen Küvette bei Raumtemperatur. Hierzu wurden dmgH_2 -Partikel in unmittelbarer Nähe des zu spektroskopierenden Kristalls platziert.

Unter diesen Versuchsbedingungen ließ sich der Komplex auf der äußeren Oberfläche des Faujasit-Einkristalls synthetisieren. Die Reaktion wurde visuell unter dem Mikroskop verfolgt. Dabei bildete sich zunächst ein roter Film auf der Oberfläche des Einkristalls aus, und nach einem längeren Zeitraum zeichneten sich die charakteristischen nadelförmigen $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ Kristallite auf dem Faujasiten ab.

Die Spektroskopie wurde jedoch spätestens beendet, sobald bei 320-facher Mikroskopvergrößerung die Ausbildung eines transparenten Films auf der Kristalloberfläche abgeschlossen war.

Bezeichnung: Probe A

b) Extern dehydratisierte $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C) Kristalle wurden in die unmittelbare Nähe vorgetrockneten, festen Dimethylglyoxims im Strahlengang der Küvette plaziert und diese anschließend evakuiert (ca. 10^{-2} m bar). Die Adsorption von dmgH_2 erfolgte nach Erreichen einer gewählten Temperatur (max. 100°C, Aufheizrate 10, bzw. 20°C/min.) während definierter Zeiträume. Da der Adsorptionsprozeß bei höheren Temperaturen schnell ist relativ zur benötigten Zeit für die Registrierung eines Spektrums bei 10-facher Mittelung, erfolgte die Messung jeweils bei Raumtemperatur nach plötzlichem Abkühlen der selektierten Zeolithkristalle. Eine spektroskopisch registrierbare Adsorption von dmgH_2 durch den Einkristall während des Meßprozesses (ca. 10 Min.) war bei dieser Temperatur (25°C) vernachlässigbar gering.

Bezeichnung: Probe B

ii) Wechselwirkung mit Wasser aus der Gasphase

Um den Einfluß von Wassermolekülen auf die Ni(II)-dmgH_2 Komplexe aus Probe B qualitativ erkennen zu können, wurde in Pulsen ein bei Raumtemperatur nicht mit Wasserdampf gesättigtes Trägergas (Ar) über Einkristalle der Zusammensetzung $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C, dmgH_2) geleitet und anschließend das Spektrum registriert.

Bezeichnung: Probe C

5.3.3.2 Ergebnisse der Absorptionsspektroskopie

i) Bildung von Ni(II) dm gH_2 Komplexen

Abb. 5.5 ist das Spektrum (b) eines dehydratisierten vollständig mit dm gH_2 (bei 100°C) beladenen NaX Einkristalls (NaX (400°C, dm gH_2) zu entnehmen.⁺) Dabei ist eine breite wenig struktuierte Bande deutlich erkennbar, deren Intensität bis zum Erreichen einer Absorptionskante bei ca. 287 nm stetig ansteigt und die im verbleibenden Spektralbereich keine Absorption zeigt.

Kristallines dm gH_2 (Spektrum a) zeigt in dem uns zugänglichen Wellenlängenbereich ein zum publizierten Spektrum der Verbindung in Äthanol (171) vergleichbares Absorptionsverhalten. Danach zeichnen sich in der niederenergetischen Flanke eines intensiven Übergangs bei 228 nm ($\lg \epsilon = 4,36$) zwei Schultern⁺⁺) bei ca. 258 nm ($\lg \epsilon = 3,4$) bzw. 271 nm ($\lg \epsilon = 2,8$) ab, wobei letztere mit dem Kristallspektrum gut übereinstimmen. Aus einem Vergleich von Spektrum a) und b) läßt sich somit auf eine Wechselwirkung des dm gH_2 mit dem Zeolithgerüst schließen.

In Abb. 5.5 ist Spektrum d) einem dehydratisierten Ni_{6.2}NaX Einkristall zugeordnet nach angenähert vollständiger Adsorption von dm gH_2 . Ein Vergleich mit dem Spektrum (c) von Ni_{6.2}NaX (380°C) einerseits und mit einem dm gH_2 beladenen dehydratisierten NaX (Spektrum b) andererseits zeigt als Änderung einen strukturierten Bandenverlauf mit etwa gleichbleibend sehr hoher

+) Anmerkung: In den Abbildungen bedeuten die Abkürzungen:
E: Extinktion
E(w.E.): Extinktion in willkürlichen Einheiten
1 kK=1000 cm⁻¹

++) Anmerkung: Bandenlage und Extinktionskoeffizienten wurden der Abbildung in (171) entnommen.

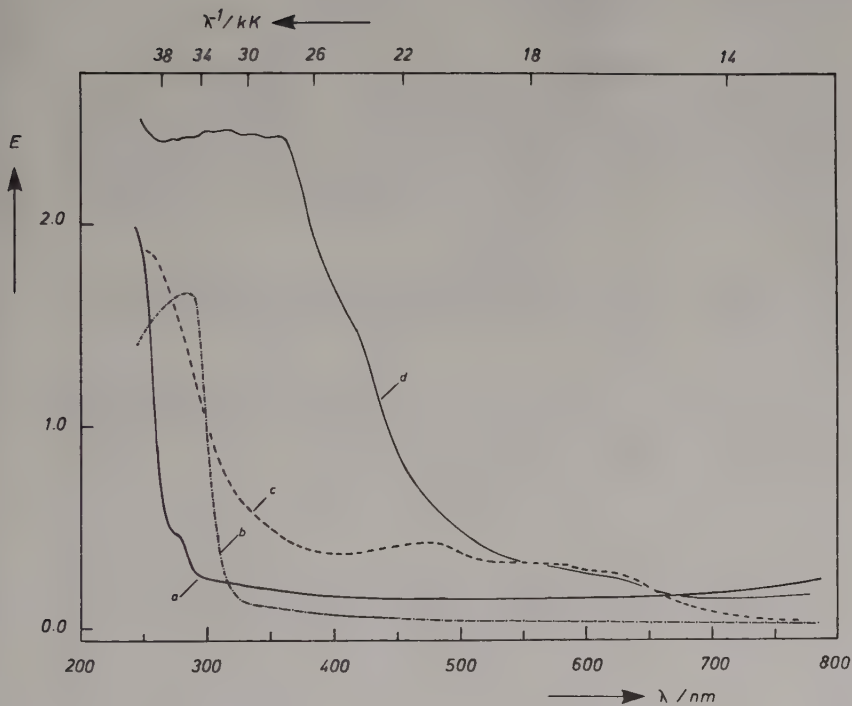


Abb. 5.5 Absorptionsspektren von Faujasit-Einkristallen mit Dimethylglyoxim

- | | |
|--|---|
| a) Kristallines dmgH_2 | c) $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380 °C) |
| b) NaX (400 °C, dmgH_2) | d) $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380 °C, dmgH_2) |

Intensität bis ca. 360 nm und einer bis in den sichtbaren Spektralbereich hineinragenden Flanke, auf der bei 416 nm eine deutliche Schulter erkennbar ist.

Um Informationen über den Prozeß der Adsorption von dmgH_2 durch den $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C) Einkristall zu erhalten bzw. zu erkennen, inwieweit am Endspektrum verschiedene Spezies durch Superposition beteiligt sind, wurde ein und derselbe Einkristall nach successiv zunehmenden Beladungsgraden spektroskopiert.

Abb. 5.6a, b geben die spektrale Entwicklung während der dmgH_2 -Adsorption durch $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C) im Temperaturbereich von 25 - 100°C wieder.

Vor der Adsorption von dmgH_2 sind im Spektrum a (Abb. 5.6b) deutlich die Übergänge (253, 479, 575, 627 nm) der am Zeolithgitter koordinierten Nickelionen erkennbar.

Die Adsorption von dmgH_2 bewirkt hier zunächst eine deutliche Intensitätserhöhung der Nickelbanden bei 479, 575 und 627 nm. Dies läßt sich unter anderem durch eine Superposition mit der intensitätsstarken UV-Flanke erklären, die im sichtbaren Bereich ausklingt. Im weiteren Verlauf der Adsorption von dmgH_2 nimmt die Intensität der Banden bei 575 und 627 nm ab, die in Kap.4.4.3 auf quasi tetraedrisch am Zeolithgitter koordinierte Nickelionen zurückgeführt wurden. Deren Abnahme erfolgt offensichtlich zugunsten einer bzw. mehrerer Spezies, die zu einer Herausbildung der hochenergetischen Schulter bei ca. 320 nm, gefolgt von der breiten Absorption mit Banden bei ca. 354 und 369 nm im UV, führen, verbunden mit einem sich deutlich abzeichnenden Maximum bei 416 nm.

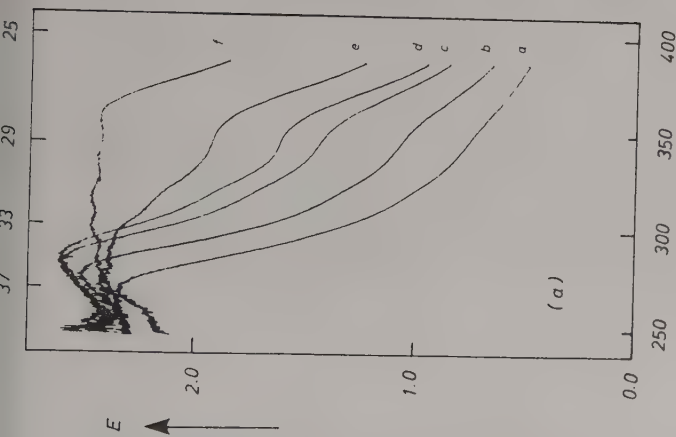


Abb. 5.6 a Adsorption von dmHg_2 in $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380 °C)

a-f: bei 25, 52, 62, 72, 82, 100 °C

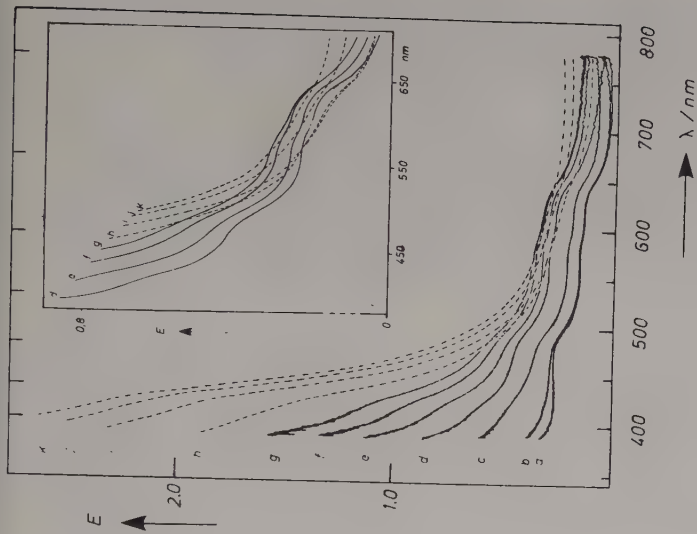


Abb 5.6b

Adsorption von dmHg_2 in $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380 °C)

a: vor der Adsorption
b,c: bei 50, 60 °C; d-g: bei 80 °C;
h-k: bei 90 °C.

Ein Vergleich mit dem Spektrum von $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ in CHCl_3 mit Banden bei 267, 328, 354, 376, 424 und 480 nm legt nahe, daß bei mittleren Adsorptionsbereichen offensichtlich ein Bis(dimethylglyoximato) $\text{Ni}(\text{II})$ Komplex mit analog axialer Störung gebildet wird. Allerdings ist die Bande bei 416 nm um ca. 450 cm^{-1} hypsochrom gegenüber der vergleichbaren Absorption (424 nm) in CHCl_3 verschoben. Dies weist -ähnlich wie bei der analogen Probe $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2) (vgl. Kap. 6.2.4) - darauf hin, daß das $\text{Ni}(\text{II})$ -Zentralatom im immobilisierten Chelaten ein relativ stärkeres in-plane Feld der Liganden spürt (110).

Bemerkenswerterweise zeichnen sich die Banden der vor der Adsorption am Zeolithgerüst koordinierten $\text{Ni}(\text{II})$ -Ionen jetzt nicht mehr eindeutig im sichtbaren Spektralbereich ab. Eine Abschätzung ergibt, daß mindestens ca. 42 % der ausgetauschten $\text{Ni}(\text{II})$ -Ionen zum Bisdimethylglyoxim Komplex reagiert haben, sofern man jenen Extinktionskoeffizienten ($\epsilon = 12001 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) verwendet, der im Chloroform-Spektrum ermittelt wurde (vgl. Kap. 5.2.1). Wählt man den Wert von Maki (155), so würde sich ein Umsatz von nahezu 100 % ergeben.⁺⁾ Dies läßt sich insbesondere nicht mit dem magnetischen Moment ($n_{\text{exp}} = 2.65$) der vergleichbar präparierten Probe $\text{Ni}_{6.6}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2) vereinbaren (vgl. Kap. 5.3.3.3).

Somit wird angenommen, daß noch ein signifikanter Prozentsatz des $\text{Ni}(\text{II})$ nicht von dmgH_2 komplexiert ist. Hierbei sollte es sich um jene Nickelionen handeln, die im Ausgangsspektrum (Abb. 5.6, Spektr. a) die Bande bei 479 nm bewirken und sich gemäß Kap. 4.4.3 auf oktaedrisch koordinierte Nickelionen (S_{I}) zurückführen lassen.

+) Anmerkung: Unter Verwendung anderer Extinktionskoeffizienten und $E=2.4$ ergeben sich folgende Prozentsätze für mit dmgH_2 komplexierte $\text{Ni}(\text{II})$ -Ionen:

Maki (159):	410 nm	$\epsilon = 520 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	1: 95 %
Anex (155):	435 nm	$\epsilon = 1000 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	1: 50 %
Basu (154):	425 nm	$\epsilon = 1220 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	1: 42 %

Nach einer längeren Adsorptionsdauer bei höheren Temperaturen treten im UV-Bereich neben den erwähnten Banden weitere bei ca. 302 bzw. 336 nm auf. $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ in Pyridin zeigt mit Banden bei 336 und 370 nm ein ähnliches Absorptionsverhalten. Allerdings sollten bei Vorliegen einer derartigen Spezies unter der Flanke bei 460 und 510 nm Übergänge verborgen sein (159). Dabei spräche die Bande bei 416 nm gegen eine vollständige Umwandlung des oben diskutierten $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ -Komplexes in einem solchen mit großer axialer Störung.

Die übrigen Absorptionen im hochenergetischen Teil des Spektrums (Abb. 5.6 a) sollten aus einer Überlagerung von am Zeolithgerüst koordinierten Ni^{2+} -Ionen (Bande bei 250 nm) sowie eines Überschusses von dmgH_2 , der mit dem Gerüst in Wechselwirkung steht (Absorption bei 287 nm), resultieren. Dies ergibt sich in beiden Fällen aus der Übereinstimmung mit dem spektralen Verhalten von NaX (400°C, dmgH_2) bzw. $\text{Ni}_{6.6}\text{NaX}$ (380°C) in diesem Spektralbereich (vgl. Abb. 5.5). Zudem konnte bei der vergleichbaren Probe $\text{Ni}_{6.6}\text{NaX}$ (380°C, dmgH_2), die bei den magnetischen Messungen verwendet wurde, ebenfalls ein Überschuss an adsorbierten dmgH_2 Molekülen nachgewiesen werden (vgl. Tabelle 5.3).

11) Wechselwirkung mit Wasser aus der Gasphase

Die Adsorption von Wasser aus der Gasphase bewirkt makroskopisch einen Farbwechsel der Probe von gelb nach rot. Mit dem Mikroskop konnte bei 320-facher Vergrößerung erkannt werden, daß sich auf einigen Einkristallen mit zunehmender Hydratation Partikel ablagerten, die die Transparenz der Faujasite herabsetzten. Derartige Ablagerungen werden auf dmgH_2 zurück-

geführt, das aus dem Porensystem der Faujasite durch Wassermoleküle zu einem gewissen Teil verdrängt wird (vgl. Kap. 5.3.2.2). Die charakteristischen nadelförmigen Kristallite des $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ wurden bei diesen Faujasit-Einkristallen mit reduzierter Transparenz jedoch nicht beobachtet. Die übrigen transparenten Kristalle verfärbten sich mit zunehmender Hydratisierung von gelb nach rot. Diese Faujasit-Einkristalle wurden für die Spektroskopie verwendet.

Aus Abb. 5.7a wird deutlich, daß die Farbänderung der transparenten Kristalle von gelb nach rot mit der Herausbildung einer intensiven Bande bei ca. 524 nm verbunden ist. Dabei bewirkt die zunehmende Wasseradsorption reproduzierbar eine leicht bathochrome Verschiebung der Bande um ca. 357 cm^{-1} bei einem deutlichen Intensitätsgewinn. Bandenlage und Intensitätsverhalten deuten darauf hin, daß es sich hierbei um den typischen out-of-plane Übergang des $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ handeln sollte, der bisher ausschließlich im festen Zustand der Verbindung spektroskopiert wurde.

Eine mehrtägige Absorption von Wasser aus der Gasphase führt in der Regel zu einer intensiven Bande bei ca. 520 - 540 nm (Abb. 5.7b, Spektr. c), dessen Maximum außerhalb des meßbaren Extinktionsbereiches liegt. Eine Extrapolation ergäbe einen Extinktionswert von ca. $E=7.2$ sofern kein Dublett vorliegt. Unter Zugrundelegung des von Anex et al (155) publizierten Extinktionskoeffizienten ($\epsilon=5.34 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ergibt die Berechnung, daß dann ca. 27 % der eingetauschten Ni^{2+} -Ionen entsprechend zur roten Verbindung komplexiert wurden. Es sei hinzugefügt, daß es sich bei Spektr. c um einen Kristall handelt, der mit Propanol bzw. CHCl_3 extrahiert wurde, um etwaige Oberflächenkomplexe abzulösen. Eine Verfärbung der Extraktions-

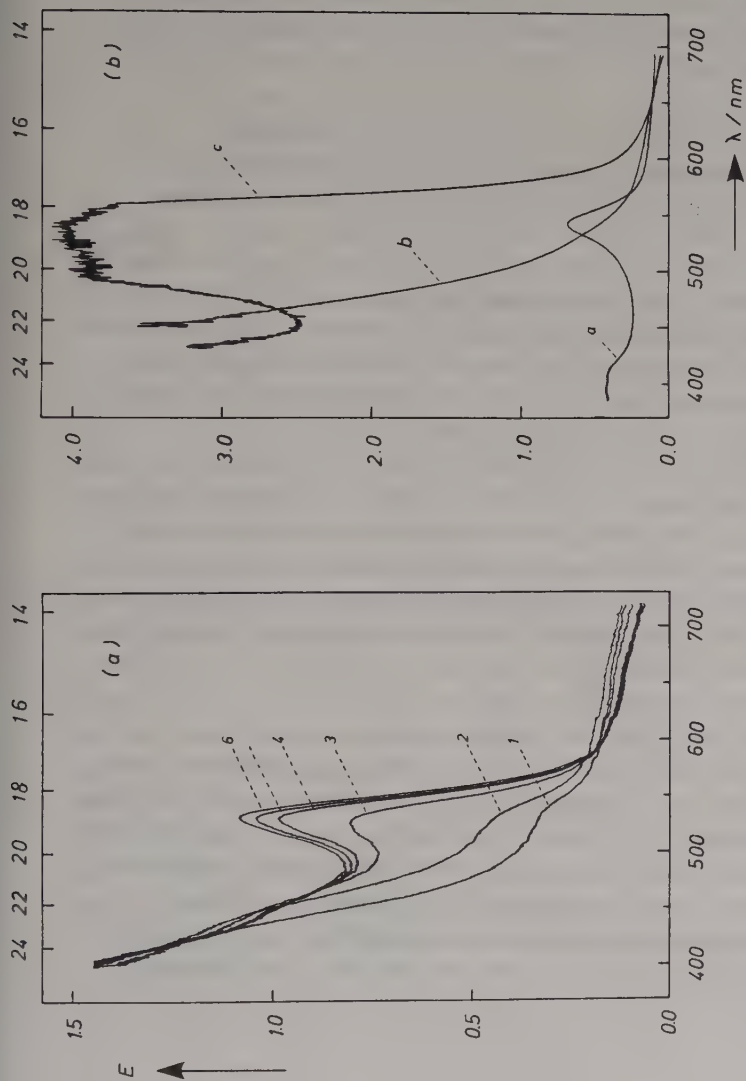


Abb. 5.7a Beginn der Hydratation von $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgh_2)

Abb. 5.7b a) Film von $\text{Ni}(\text{dmgh})_2$ auf Faujasiten
b) Faujasit zu Spektr.c) nach Temperieren bei 100°C
c) $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C , $\text{dmgh}_2, \text{H}_2\text{O}$)

mittel wurde dabei nicht beobachtet und es wurde infolge der Extraktion keine Reduzierung der Intensität des Überganges bei 520 - 540 nm gegenüber nicht extrahierten Kristallen festgestellt.

5.3.3.3 Diskussion der spektroskopischen Ergebnisse und magnetischen Momente von mit Dimethylglyoxim beladenen dehydratisierten Ni(II)-Faujasitproben

Die spektroskopischen Ergebnisse deuten auf die Bildung von $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ -Spezies im Verlauf der Adsorption von dmgH_2 durch den dehydratisierten Einkristall hin. Ferner ist aus dem Verschwinden der Banden bei 620, 560 nm ersichtlich, daß die tetraedrisch koordinierten Nickelionen offensichtlich vollständig in die Komplexbildung mit dmgH_2 einbezogen sind.

Dabei läßt sich während der Reaktion an diesen Banden keine Beeinflussung ihrer energetischen Lage in Abhängigkeit vom Adsorptionsgrad erkennen. Bei Vernachlässigung ihrer verhältnismäßig großen Halbwertsbreite bzw. geringen Intensität deutet dies darauf hin, daß die Bildung eines stabilen intermediären Komplexes aus dmgH_2 und am Zeolithgerüst koordiniertem Nickel(II) nicht favorisiert ist.

Im Unterschied hierzu wird beim Adsorptionsprozeß von dmgH_2 durch $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C) die Bildung einer quasitetraedrischen Zwischenstufe mit C_{3v} bzw. C_{2v} -Symmetrie beobachtet (vgl. Kap. 6.2.3). Vermutlich spiegelt sich in diesem unterschiedlichen Verhalten die relativ geringere thermodynamische Stabilität tetraedrischer Ni(II) gegenüber Co(II) Komplexen wider. Hierfür sprechen auch die spektroskopischen Ergebnisse zur Dehydratation von $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (hydrat) und $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (hydrat).

Während die Ni(II)-Ionen bei relativ geringen Dehydratationstemperaturen (100°C) und somit noch vergleichsweise hoher Wasserkonzentration wesentlich sechsfach koordiniert sind, komplexieren die Co(II)-Ionen unter vergleichbaren Bedingungen fast vollständig zu Komplexen mit tetraedrischer Symmetrie (vgl. Kap. 4.4 bzw. 4.5).

Die für die Suszeptibilitätsmessung verwendeten Proben $\text{Ni}_{6.6}\text{NaX}$ (380°C, dmgH_2) und Ni_{12}NaX (380°C, dmgH_2) unterscheiden sich in dem Gehalt an adsorbiertem dmgH_2 . Dieser nimmt offensichtlich mit zunehmendem Austauschgrad ab, d.h. bei der niedrigausgetauschten Probe können 25.7 dmgH_2 Moleküle pro Einheitszelle nachgewiesen werden gegenüber 14.3 bei der höherausgetauschten (Tab. 5.3). Allerdings ist die absolute Zahl theoretisch bildbarer Nickelchelate in beiden Proben etwa gleich, d.h. in Probe Ni_{12}NaX (400°C, dmgH_2) können aufgrund des Defizits an dmgH_2 gleichfalls nur ca. sieben Nickel(II)-Ionen zum 1:2 Komplex reagieren.

Bei Annahme der Bildung von nur diamagnetischen Chelatmolekülen wäre dann nur für die höherausgetauschte Probe ein paramagnetischer Suszeptibilitätswert zu erwarten, der auf entsprechend am Zeolithgerüst koordinierte Restkationen zurückführbar wäre. Dies ist allerdings nicht der Fall. Die ermittelten magnetischen Momente 2.65 BM für $\text{Ni}_{6.6}\text{NaX}$ (400°C, dmgH_2) bzw. 2.91 BM für Ni_{12}NaX (400°C, dmgH_2) sind zwar für beide Proben geringer als deren Werte im dehydratisierten Zustand (3.54 BM für $\text{Ni}_{6.6}\text{NaX}$ (400°C) bzw. 3.63 BM für Ni_{12}NaX (400°C), allerdings noch deutlich paramagnetisch.

Für Komplexe des $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ wurde bisher Diamagnetismus (0 BM in CHCl_3) bzw. ein geringes magnetisches Moment (1.5 BM in Pyridin) bei großer axialer Störung gefunden (159).

Bei der Auswertung der magnetischen Momente wurden tetraedrische Koordinationen des Nickels mit dmgH_2 bzw. reine O_h -Symmetrie nicht berücksichtigt⁺⁾ , da bei hohen Adsorptionsgraden keine Banden im entsprechenden sichtbaren Spektralbereich bei $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2) zu erkennen sind. Das reduzierte magnetische Moment (2.6-2.7 BM) von Probe $\text{Ni}_{6.6}\text{NaX}$ (400°C , dmgH_2) kann auf einen gewissen Anteil tetragonal koordinierter $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ Komplexe zurückgeführt werden mit geringem magnetischem Moment, sodaß für die Probe insgesamt ein Suszeptibilitätswert resultiert, der kleiner ist als jener für reinen Spin-Magnetismus (2.83 BM).

Dies steht insofern mit den spektroskopischen Ergebnissen in Übereinstimmung als die Spektren von Kristallen aus Probe $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2) Banden zeigen (320, 354, 369 und 416 nm), die charakteristisch sind für $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ mit geringer axialer Störung und einem vergleichsweise stärkeren in-plane Ligandenfeld.

Die Chelatmoleküle sollten dann vornehmlich aus den tetraedrisch am Zeolithgitter koordinierten Nickelionen gebildet werden, da deren Banden im Verlauf des Adsorptionsprozesses verschwinden, sodaß sie nicht mehr zum Paramagnetismus der Probe beitragen.

Es ist mit den Ergebnissen der magnetischen Messungen nur schwer vereinbar, daß sämtliches $\text{Ni}(\text{II})$ zum Chelaten reagiert hat, da magnetische Momente von 2.65 BM als hierfür zu groß angesehen werden müssen. Bei einem starken axialen Ligandenfeld werden geringere magnetische Momente (z.B. Pyridin: 1.5 BM) beobachtet (159). Diese Auffassung läßt sich auch mit der weiteren Verringerung der magnetischen Momente (1.80 - 2.30 BM) infolge der Hydratisierung beider Proben vereinbaren. Ferner zeigt eine vergleichbar präparierte Probe

+) Anmerkung: Gleichgewichte zwischen tetragonaler und tetraedrischer Symmetrie sind in der Chemie des Nickels häufig (172) und wären im dehydratisierten Faujasiten denkbar.

$\text{Ni}_{7.3}\text{NaX}$ (400°C , dmgH_2) im ESCA-Spektrum einen Satelliten-peak (863.8 eV), der charakteristisch ist für paramagnetische Ni(II) -Ionen und bei $\text{Ni}_{7.3}\text{NaX}$ (400°C) ebenfalls registriert wurde (171).

Aus den Extinktionswerten errechnet sich schließlich, daß mindestens 42% der Nickelionen zu Ni(dmgH)_2 komplexiert sein sollten. Derartige Umsätze können nun entsprechend einer Auswertung des magnetischen Moments von Probe $\text{Ni}_{6.6}\text{NaX}$ (400°C , dmgH_2) nur erhalten werden, wenn für die Chelatmoleküle zum Teil ein geringer Paramagnetismus z.B. aufgrund einer axialen Störung angenommen wird. Hierfür gibt es gemäß der Absorption bei 336 und 370 nm einige Evidenz. Allerdings sollten dann unter der Flanke bei 460 und 510 nm weitere Übergänge verborgen sein ⁺⁾ .

Die Adsorption von dmgH_2 bewirkt also keine vollständige Chelatisierung aller Ni(II) -Ionen mit dem Komplexbildner. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß sich aus den Absorptionsspektren von Faujasit-Einkristallen bei hohen Dehydratationstemperaturen ($>250^\circ\text{C}$) eine signifikante Zunahme oktaedrischer Koordinationen von Ni(II) -Ionen ableiten läßt. (vgl. Kap.4.4.3). Ferner konnten Gallezot et al (95) mit Röntgenbeugung an einer dehydratisierten $\text{Ni}_{14}\text{NaH}_5$ Probe zeigen, daß von den nachgewiesenen Ionen die überwiegende Zahl (bei 350°C ca. 11) in den hexagonalen Prismen lokalisiert ist, während die verbleibenden auf tetraedrischen Positionen (S_I ; S_II ; S_II') koordiniert sind. Kationen, die im hexagonalen Prisma bzw. Sodalithkäfig lokalisiert sind -nach dem herkömmlichen Verständnis also auf den Positionen S_I ; S_I' S_II ; S_II' -, können für das dmgH_2 Molekül aus sterischen Gründen jedoch nicht erreicht werden. Man kann

⁺⁾ Anmerkung: Nach Maki (159) unterscheidet sich der Extinktionskoeffizient bei 460 nm in Pyridin kaum von jenem bei 410 nm in CHCl_3 .

das Molekül durch einen Zylinder mit einem Durchmesser von $3-4 \text{ \AA}$ annähern (173). Diese Abmessungen sind jedoch größer als die in Tabelle 1.1 angegebenen geometrischen Daten des Sodalithkäfigs.

Es kann also angenommen werden, daß bei einem Umsatz von ca. 42% der ausgetauschten Ni(II) -Ionen zu Ni(dmgH)_2 eine gewisse Zahl der Kationen aus eben diesen "versteckten" Positionen in den großen Hohlraum gewandert ist und dort komplexiert wurde.

Dies wurde auch in Gegenwart anderer Komplexbildner beobachtet. Beispielsweise führt die Adsorption von NH_3 zum Verlassen aller in S_{I} koordinierten Ni(II) -Ionen bei einer vollständig dehydratisierten Probe (174).

Die Wanderung von Ni(II) -Ionen aus "versteckten" Positionen in den großen Hohlraum mit anschließender Komplexierung zu Ni(dmgH)_2 kann auf die geringe thermodynamische Stabilität von Ni(II) in tetraedrischer Koordination zurückgeführt werden. Nimmt man an, daß zunächst solche Ni(II) -Ionen von dmgH_2 gestört werden, die sich im großen Hohlraum befinden (S_{II}), so sollten diese aufgrund ihrer tetraedrischen Koordination und der zu erwartenden hohen Komplexbildungskonstante von Ni(dmgH)_2 leicht zum Chelaten reagieren. Für die verbleibenden Nickelionen in "versteckten" Positionen resultiert hieraus allein aus elektrostatischen Gründen (94) eine Störung der Potentialverhältnisse des Faujasiten, sodaß die ursprünglich energetisch favorisierte Verteilung der Ni(II) -Ionen auf bestimmte Positionen aufgehoben wird. Dies zieht eine Neustrukturierung der Lokalisationsbereiche für die verbleibenden Kationen nach sich (vgl. hierzu auch Jacobs in (175)), die durch die kinetische Labilität magnetisch normaler Ni(II) -Ionen erleichtert sein mag. Im Verlauf dieses Prozesses gelangen Ni(II) -Ionen

in den Bereich von dmgH_2 -Liganden, und werden zum Chelaten komplexiert usw.

Inwieweit eine vollständige Komplexbildung aller Ni(II) -Ionen erfolgt, hängt von verschiedenen Faktoren ab. Zu ihnen zählt die Beeinflussbarkeit der Potentialverhältnisse des Faujasiten durch die adsorbierten dmgH_2 Moleküle ebenso -nach den Ergebnissen von Lunsfort et al (100) werden Kationen in X-Zeolithen stärker stabilisiert als in Y-Zeolithen-, wie beispielsweise auch ein reduziertes Porenvolumen aufgrund des dmgH_2 -Überschusses bzw. Konkurrenzreaktionen des Liganden mit dem Zeolithgerüst die Chelatbildung herabsetzen können. Hierauf wird in Kap. 6.2.3 noch eingegangen.

5.3.3.4 Kinetische Auswertung der Adsorption von dmgH_2 in einem Faujasit-Einkristall

Die Adsorption von dmgH_2 wurde auch visuell unter dem Mikroskop verfolgt. Sie war begleitet durch eine vom Kristallrand her zentrisch fortschreitende Gelbfärbung. Hieraus läßt sich auf eine Adsorption des dmgH_2 in dem gesamten Faujasit-Einkristall schließen, d.h. die Reaktion ist nicht auf die äußere Faujasitoberfläche im Sinne einer Grenzphasenreaktion beschränkt.

Es ist nun naheliegend, aus dem zentrischen Fortschreiten der Gelbfärbung des Einkristalls den Diffusionskoeffizienten für den Transport des dmgH_2 in der Faujasitmatrix zu bestimmen. Eine Auswertung kann dann über die Beziehung:

$$\Delta \bar{x}^2 = 2D \cdot \Delta t$$

erfolgen. Dabei ist $\Delta \bar{x}^2$ das mittlere Verschiebungsquadrat in x-Richtung und D der Diffusionskoeffizient.

Dieses Vorgehen wurde jedoch nicht gewählt, da die Grenzen der Farbfront als nicht scharf genug angesehen wurden. Stattdessen wurden Adsorptionsisothermen ermittelt, indem die über einen schmalen Wellenlängenbereich gemessenen Extinktionen, die über das Lambert-Beersche Gesetz mit der Konzentration verbunden sind, ausgewertet wurden (176). Die hierbei zugrunde gelegten Annahmen werden im folgenden noch diskutiert. Zunächst soll jedoch das experimentelle Vorgehen bei der Ermittlung der Adsorptionsisothermen erläutert werden.

Um die Meßzeit für eine kinetische Auswertung der Adsorption von dmgH_2 in einen $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C) Faujasit-Einkristall zu reduzieren, wurde der spektrale Bereich beschränkt ($405 - 435\text{nm}$). Dadurch ergab sich für 70 Meßpunkte bei jeweils 10-facher Mittelung ein Zeitraum von 60sec., der vernachlässigbar gering war, verglichen mit der Geschwindigkeit der Reaktion. Gewählt wurden fünf Adsorptionstemperaturen ($42, 52, 62, 72, 82^\circ\text{C}$), wobei vor jedem Experiment identische Evakuierungsbedingungen und -zeiten eingehalten wurden (30 Min., 10^{-3}mbar). Die Kantenlänge der Zeolithkristalle variierte zwischen 0.067 und 0.073 mm.

Abb. 5.8 gibt die gemessene Zeitabhängigkeit der Extinktion für die Bande bei 416 nm wieder. Sieht man von der Feinstruktur der Isothermen ab, so ähneln sie bekannten Absorptionskurven für die Diffusion in ein begrenztes Volumen.

Zum besseren Verständnis der folgenden Ausführungen sollen einige Ergebnisse aus dem vorherigen Kapitel zusammengefaßt werden.

Danach bewirkt die Adsorption von dmgH_2 , daß ca. 42% der ausgetauschten Nickelionen zu $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ reagieren. Zudem geht aus den bisherigen Ergebnissen hervor, daß auch bei unterschied-

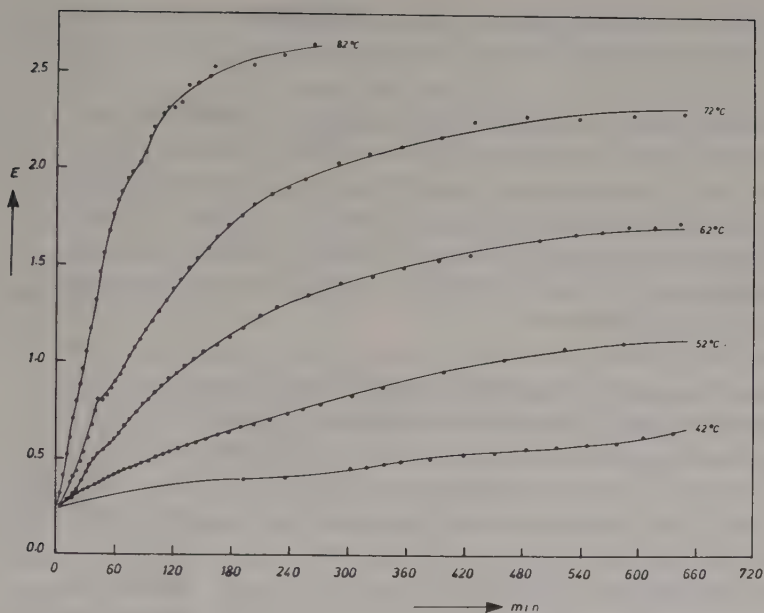


Abb. 5.8 Isothermen für die Adsorption von dmGH_2 in einem dehydratisierten Faujasit-Einkristall- $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C)–

lichen thermischen Adsorptionsbedingungen (d.h. von $50 - 100^\circ\text{C}$) die Bande bei 416 nm , die als Chelatabsorption identifiziert wurde, sich bildet. Insbesondere gibt es keine Evidenz für die Reaktion zu einem stabilen $1:1$ Komplex aus dmGH_2 und am Zeolithgerüst koordinierten Nickel(II). Weiterhin führt die Adsorption von dmGH_2 zu einer chemischen Wechselwirkung dieses Komplexbildners auch mit anderen Bestandteilen der Zeolithmatrix. Diese Spezies zeigen jedoch im registrierten Spektralbereich

(405 - 435 nm) des $^1A_g \rightarrow ^1A_g - (D_{2h})$ Übergangs von $Ni(dmgH)_2$ eine vernachlässigbar geringe Absorption.

Im folgenden sollen die ermittelten Adsorptionsisothermen ausgewertet werden unter der Annahme, daß die Bildung der Chelate durch den Transport des $dmgH_2$ im Porensystem des Faujasiten kontrolliert wird. So ist denkbar, daß die in Kap. 5.3.3.2 erwähnte Wechselwirkung des Komplexbildners mit der Zeolithmatrix (z.B. über die Oximgruppen), dessen Transportgeschwindigkeit bestimmen.

Da über den Transportvorgang des $dmgH_2$ nur indirekt mit der Chelatbildung quasi als Sonde geschlossen werden kann, wird vorausgesetzt, daß die zu komplexierenden Nickelionen ohne Konzentrationsgradienten in der Matrix vorliegen. Diese Annahme ist nicht unproblematisch, da Weeks et al (' 77) eine Zunahme des Si/Al Verhältnisses hin zum Rand bei großen NaX-Einkristallen mit EDAX registrieren konnten.

Letzteres läßt sich vermutlich dadurch erklären, daß erfahrungsgemäß sämtliches Aluminium für die Zeolithsynthese verbraucht wird, während gewisse Mengen an Silikatspezies in der Lösung verbleiben (72). Somit kann angenommen werden, daß die Silikat-gegenüber den Aluminatspezies mit einer kinetischen Verzögerung in die Kristalle eingebaut werden, woraus der von Weeks et al (' 77) beobachtete Gradient resultiert.

Bei Verwendung von Triäthanolamin (TEA) als Kristallisationszusatz konnte nun gezeigt werden, daß der Anteil eingebauten Aluminiums herabgesetzt wird, und es wird vermutet, daß hierfür ein (Al-TEA) Zwischenkomplex verantwortlich ist. Hieraus läßt sich schlußfolgern, daß der Si/Al-Gradient bei Einkristallen die bei Verwendung des Kristallisationszusatzes TEA gezüchtet wurden, weniger groß ist als bei solchen Kristallen, die ohne TEA synthetisiert wurden (vgl. Kap. 3.4).

Für die kinetische Auswertung der Adsorptionsisothermen wird der Faujasit-Einkristall als Kugel angenähert, wobei der Radius r_0 der Intersphäre des Oktaeders gegeben ist durch $r_0 = a/2$ (a : Kantenlänge des Einkristalls). Diese Vereinfachung sollte aufgrund des dreidimensional vernetzten Kanalsystems des Faujasiten gerechtfertigt sein.

Die kinetische Auswertung der Adsorptionskurven setzt nun voraus, daß der Gleichgewichtspartialdampfdruck des dmgH_2 um den Faujasit-Einkristall herum erreicht und über die Meßzeit konstant ist.

Der Dampfdruck für dmgH_2 ist bei den gewählten Adsorptionstemperaturen gering (315 K: $1.12 \cdot 10^{-4}$ Torr; 355 K: $7.94 \cdot 10^{-3}$ Torr) (177). Bestimmt man nun die Zahl n an Molen dmgH_2 , die notwendig ist, um die erste Lage Einheitszellen unserer "Faujasitkugel" zu beladen, so läßt sich über das Gasgesetz jenes Volumen bestimmen, innerhalb dessen der dmgH_2 -Partialdruck konstant sein muß. Das erhaltene Volumen läßt sich dann denken als Halbkugel über einen punktförmig angenommenen dmgH_2 Kristalliten. Für diese Halbkugel lassen sich Radien von 0.1 - 0.3 mm abschätzen,⁺⁾ in der die Verdampfungsrate von dmgH_2 größer sein muß als die Diffusionsrate in den Faujasiten.

Der jeweilige für die Spektroskopie selektierte Faujasit-Einkristall wurde deshalb so plaziert, daß er sich im Zentrum mehrerer ihn umgebender dmgH_2 -Partikel befand bei einem mittleren Abstand von nicht mehr als 0.1 mm.

Im folgenden wird vorausgesetzt, daß die Diffusion nur in radialer Richtung in die Kugel erfolgt. Dann wird für die Ermittlung der Diffusionskonstanten die mittlere Konzentration in der Faujasitkugel mit dem Radius r_0 benötigt. Die Anfangs- bzw. End-

⁺⁾ Anmerkung: Pro uc wurden 25 dmgH_2 Moleküle angenommen (vgl. Kap. 5.3.2.2)

konzentration sei mit C_i bzw. C_f abgekürzt.

Zudem gelten die Randbedingungen:

$$\begin{aligned} C=0 & \text{ für } 0 < r < r_0 & \text{ und } t = 0 \\ C=C_f & \neq 0 \text{ für } r = r_0 & \text{ und } t > 0 \end{aligned}$$

Für ausreichend lange Zeiten ist -bei vorausgesetzter Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes- der folgende Term nach Jost (178) eine gute Näherung für die Lösung der Diffusionsgleichung:

$$\frac{\bar{C} - C_f}{C_i - C_f} = \frac{E - E_f}{E_i - E_f} \approx \frac{6}{\pi^2} \exp(-t / \tau)$$

$$\text{mit } \tau = r_0^2 / \kappa^2 \cdot D$$

Bei Gültigkeit des Diffusionsmodells folgt dann aus der Adsorptionskurve $\frac{E - E_f}{E_i - E_f}$ bei halblogarithmischer Darstellung für alle Zeiten eine Gerade, aus deren Steigung sich der Diffusionskoeffizient D ermitteln läßt.

Trägt man weiterhin die ermittelten Diffusionskoeffizienten im Arrheniusdiagramm gegenüber $1/T$ auf, so muß man eine Gerade erhalten, wenn D gegeben wird durch (179):

$$D = D_\infty \cdot e^{-E_A/RT}$$

Hieraus lassen sich die Aktivierungsenergien E_A für den Diffusionsprozeß ermitteln und aus dem Ordinatenabschnitt der prä-exponentielle Faktor D_∞ .

Die Auswertung der Adsorptionsisothermen über die von Jost (178) angegebene Näherung (s.o.) setzt nun eine genaue Kenntnis der

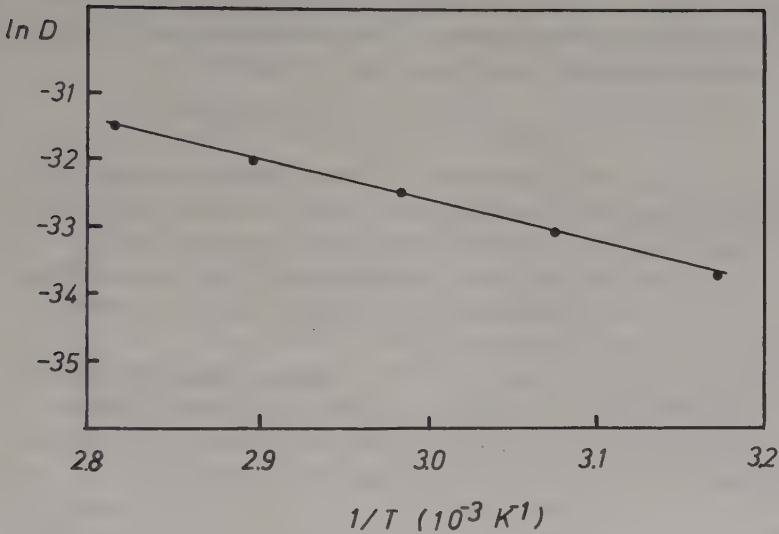


Abb. 5.9 Darstellung der mittleren Diffusionskoeffizienten im Arrheniusdiagramm. (Die Diffusionskoeffizienten wurden aus der Anfangsphase der Adsorptionsisothermen ermittelt.)

Endextinktion E_f voraus. Letztere war allerdings auch nach langen Zeiten noch nicht erreicht, was aus dem geringen Anstieg der Adsorptionsisothermen ablesbar ist. Es wurden deshalb jeweils zwei Werte für die Endextinktion extrapoliert⁺) und der gemittelte Diffusionskoeffizient verwendet. Ermittelt man die Diffusionskoeffizienten aus dem Anfangszeitraum der Adsorptionskurven, so liegen sie im Bereich von

$$2.17 \cdot 10^{-15} \leq D \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}) \leq 2.11 \cdot 10^{-14}$$

+) Anmerkung: z.B. 52°C: $E_{f1} = 1.25$; $E_{f2} = 1.5$
62°C: $E_{f1} = 1.75$; $E_{f2} = 1.9$

Mit dem in Abb. 5.9 dargestellten Arrhenius-Diagramm ergeben sich für die Aktivierungsenergie E_A des Diffusionsprozesses bzw. den präexponentiellen Faktor D_∞ die Werte:

$$E_A = 12.4 \text{ kcal mol}^{-1}; D_\infty = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Da dmgH_2 ein polares und relativ zu den Dimensionen des Faujasitporensystems großes Molekül ist, kann erwartet werden, daß der intrakristalline Diffusionskoeffizient kleiner ist als bei unpolaren Molekülen wie Benzol oder n-Butan. Dies ist auch der Fall. Mit der Feldgradientenimpuls-Technik wurden von Pfeifer et al folgende Werte ermittelt:

Benzol/13x bei 164°C : $D = 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, n-Butan/13x bei 25°C : $D = 10^{-9} - 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (180). Der erhaltene Wert für die Aktivierungsenergie ist in der Größenordnung die Klose (179) für die Diffusion des Pyridins in NaY-Faujasiten berichtet.

5.3.3.5 Deutung der grünen Absorptionsbande des $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ in der Faujasitmatrix

a) Deutung der grünen Absorptionsbande

Die mehrtägige Adsorption von Wasser aus der Gasphase führt im Einkristallspektrum zu einer grünen Absorptionsbande bei 520 - 540 nm, die bisher nur bei festem $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ beobachtet wurde und dort auf eine axiale Nickelwechselwirkung zurückgeführt wird.

Es liegt nun nahe, diese Bande deshalb mit auf der Faujasitoberfläche lokalisierten Chelatkomplexen zu erklären. Diese Überlegung läßt sich jedoch nicht mit den spektroskopischen Ergebnissen vereinbaren.

In diesem Zusammenhang ist Spektrum a in Abb. 5.7b aufschlußreich. Es repräsentiert jene Probe $-\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}(\text{hydrat}, \text{dmgH}_2)-$, bei der $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ auf der äußeren Faujasitoberfläche synthetisiert wurde. Das Spektrum stimmt dabei in Bandenkontur und -lage sehr gut mit einem Film von $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ auf Quarz überein (vgl. Abb. 5.1b). Die Versuchsbedingungen als auch die spektroskopischen Ergebnisse deuten darauf hin, daß bei diesem Experiment festes $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ vornehmlich auf der äußeren Zeolithoberfläche nach einer Grenzphasenreaktion spektroskopiert wurde. Unter Annahme eines homogenen Films läßt sich eine Schichtdicke von ca. $10^3 \text{ \AA}$ ermitteln. Dieser Wert stimmt gut mit entsprechenden ESCA Messungen überein, wonach an einer vergleichbar präparierten Probe ausschließlich der Komplex spektroskopiert wird (170). Die Eindringtiefe im ESCA-Experiment beträgt ca. $100 - 200 \text{ \AA}$. Demgegenüber sollten bei der hydratisierten und mit Chloroform bzw. Propanol extrahierten Probe B $-\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}(380^\circ\text{C}, \text{dmgH}_2, \text{H}_2\text{O})-$ die Komplexe in der Zeolithmatrix lokalisiert sein. Die sehr viel höhere Extinktion im Spektrum b (Abb. 5.7) würde Schichtdicken von $10^4 \text{ \AA}$ erfordern, bei denen allerdings schon die Ausbildung der nadelförmigen $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ Kristallite zu erwarten ist. Diese wurden bei den Einkristallen aus Probe B nicht beobachtet und nichtextrahierte, transparente Kristalle aus dieser Probe zeigen gegenüber solchen nach der Extraktion kein unterschiedliches Intensitätsverhalten.

Zudem wird diese Argumentation zur Komplexlokalisierung dadurch unterstützt, daß sich die Rotfärbung der Faujasit-Einkristalle durch mehrstündiges Temperieren der Probe bei ca. 120°C nach gelb überführen läßt (Spektr. b, Abb. 5.7). Letzteres ist erwartungsgemäß mit den Zeolithen aus $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}(\text{hydrat}, \text{dmgH}_2)$ nicht möglich.

Vergleicht man schließlich die Lage der grünen Absorptions-

bande in Abhängigkeit von der Lokalisierung des Komplexes, so ist jener aus Probe B geringfügig hypsochrom verschoben relativ zur Absorption des $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ auf der Faujasitoberfläche, dessen Spektrum wie schon erwähnt gut mit jenem von $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ auf Quarz übereinstimmt.

Aufgrund der vorangegangenen Überlegungen kann man also davon ausgehen, daß die grüne Absorptionsbande im Bereich von 520 - 540 nm auf $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ -Moleküle zurückführbar ist, die in der Faujasitmatrix immobilisiert sind. Es soll nun im folgenden diskutiert werden, wie diese für das Festkörperspektrum charakteristische Bande des Chelaten unter Berücksichtigung einer Lokalisierung im Porensystem des Faujasiten gedeutet werden kann.

Zunächst kann davon ausgegangen werden, daß die adsorbierten Wassermoleküle in Probe B - $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2 , H_2O)- die Mobilität der am Zeolithgerüst koordinierten, noch nicht mit dmgH_2 komplexierten Nickelionen erhöhen, und es bilden sich Nickelaquokomplexe. Die mobileren $\text{Ni}(\text{II})$ -Komplexe sollten, sofern sie sich im großen Hohlraum des Faujasiten befinden, mit den überschüssigen dmgH_2 -Liganden schnell zum $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ reagieren. Man kann also davon ausgehen, daß infolge der Wasseradsorption die Konzentration an Nickelchelaten in der Probe B größer ist als in der nichthydratisierten Probe A - $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2)-. Dies bestätigen auch die Ergebnisse der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen an $\text{Ni}_{6.6}\text{NaX}$ (400°C , dmgH_2 , H_2O) und Ni_{12}NaX (400°C , dmgH_2 , H_2O). Die Hydratation bewirkt in beiden Fällen eine Erniedrigung des magnetischen Moments (vgl. Abb. 5.4).

Wenngleich der Austauschgrad für die spektroskopierten Proben so gewählt wurde, daß pro großem Hohlraum rechnerisch etwa ein $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ gebildet werden kann, so ist es dennoch denkbar, daß in einigen Supercages tatsächlich zwei Nickelionen jeweils zum Chelaten reagieren, zumal eine hierfür ausreichende Zahl an Ligandmolekülen pro großem Hohlraum vorliegt. Die grüne Absorptionsbande der Zeolithkomplexe kann nun analog zum festen $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ auf eine axiale Nickelwechselwirkung zwischen zwei Chelaten zurückgeführt werden. Aus dem Extinktionswert läßt sich dann abschätzen, daß ca. 27% der eingetauschten Nickelionen als $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ mit grüner Absorptionsbande vorhanden sind bzw. pro Einheitszelle nur etwa ein Supercage den Chelaten als Dimer enthält. Die restlichen Moleküle des $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ liegen dann in monomerer Form vor.

Nimmt man nun für eine Abschätzung an, daß die Molekülebenen der dimeren Chelate planparallel zueinander angeordnet und deren Nickelatome auf einer hierzu Senkrechten axial positioniert sind, so folgt zwischen beiden ein maximaler Abstand von $4.3 - 6.6 \text{ \AA}$ je nach Wahl des freien Durchmessers für den Supercage und sofern keine van der Waals Radien berücksichtigt werden.⁺) Sind die Chelatmoleküle in diesem maximalen Abstandsbereich zueinander angeordnet, so ist entsprechend den Ergebnissen von Anex et al (155) keine grüne Absorptionsbande entsprechender Intensität zu erwarten. Diese Situation ist somit hinsichtlich der Abstände vergleichbar mit kristallinem α -NiEMG (vgl. Kap. 5.2.2) und läßt sich zur wasserfreien gelben Probe A - $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2)- bzw. zur temperierten gelben Probe B - $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2 , H_2O) in Beziehung setzen. Bei diesen Zeolithproben ist keine grüne Absorptionsbande nachweisbar.

+) Anmerkung: Für $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ wurden aus (13) die Abmessungen $10 \times 5 \text{ \AA}$ ermittelt. Der Supercage wurde als Kugel mit einem freien Durchmesser von 12 bzw. 13 $\text{\AA}$ angenommen.
Bei sämtlichen Daten wurden van der Waals Radien nicht berücksichtigt.

Die Adsorption von Wassermolekülen sollte nun mit einer Umstrukturierung der Adsorptionsverhältnisse in Probe A verbunden sein. In deren Verlauf verdrängen die polaren Wassermoleküle nicht nur unkomplexiertes dmgH_2 aus dem Porensystem der Matrix bzw. fördern die Bildung von $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$, sondern es ist insbesondere die Ausbildung von Hydratassoziaten mit der hydrophilen Zeolithmatrix zu erwarten. Die dimeren Chelatmoleküle befinden sich somit in einer quasi hochkonzentrierten Lösung bei verringertem intermolekularem Abstand aufgrund der sterischen Abmessungen des Supercage. Dies ist spektroskopisch verbunden mit der Herausbildung der grünen Absorptionsbande bei bathochromer Verschiebung. Dann kann umgekehrt die reversible Gelbfärbung der Zeolithprobe bei Desorption von Wasser zurückgeführt werden auf eine Vergrößerung des intermolekularen Nickelabstandes, wobei die Chelate über ihre Oximgruppen mit dem Zeolithgerüst stabilisiert werden können.⁺⁾

Somit kann das Farbverhalten der Chelatkomplexe durch unterschiedliche intermolekulare Abstände erklärt werden, die spektroskopisch wie ein Monomer-Dimer Gleichgewicht des $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ wirken.

Bei den bisherigen Betrachtungen wurden -wie eingangs schon erwähnt- keine van der Waals Radien berücksichtigt. Bei deren Einbeziehung ergeben sich für $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ die Abmessungen ca. $12 \times 6 \text{ \AA}$. Demzufolge sollte sich nur ein Chelat je großem Hohlraum bilden können, sofern nicht eine beträchtliche Störung der Molekülsymmetrie angenommen wird. Hierfür käme insbesondere eine Verdrillung der endständigen Methylgruppen in Frage, da die beiden zweizähligen Liganden " dmgH_2 " über Wasser-

+) Anmerkung: Die Adsorption von dmgH_2 durch eine bei ca. 120°C partiell dehydratisierte $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ Probe führt nicht zur Ausbildung der grünen Absorptionsbande.

stoff verbrückt werden und so die Planarität des Moleküls erzwingen. Das H-Atom ist symmetrisch zwischen den O-Atomen bei einem sehr kurzen Abstand angeordnet ($\text{O}-\overset{\circ}{\text{H}}-\text{O}:2.44\text{\AA}$), sodaß auf eine gegenüber normalen Wasserstoffbrückenbindungen größere Bindungsstärke geschlossen werden kann (13).

Es ist jedoch wenig vorstellbar, durch welche chemische Wechselwirkung die für die Verdrillung erforderliche Energie kompensiert werden könnte.

Dieses Dilemma läßt sich umgehen, wenn man sich in Erinnerung ruft, daß jeder große Hohlraum nicht abgeschlossen ist, sondern über Zwölfringe ($\emptyset$ ca. $7-9\text{\AA}$) mit je vier weiteren verbunden ist. Man kann sich nun vorstellen, daß die beiden Molekülebenen der Chelate nicht senkrecht übereinander angeordnet sind, sondern in einem von 90° abweichenden Winkel, wobei ein Chelat zum Teil in einen Zwölfring hineinragt. Die beobachtete Farbänderung von gelb nach rot infolge des Hydratisierens ist dann ebenfalls über den oben beschriebenen Mechanismus eines variierenden intermolekularen Nickelabstandes erklärbar.

Neben dieser Deutung der grünen Absorptionsbande der immobilisierten Chelatmoleküle sind noch weitere denkbar, die im folgenden diskutiert werden sollen.

Es wurde im Rahmen der Diskussion des spektralen Verhaltens von $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ hervorgehoben, daß der wesentliche Unterschied zwischen gelöstem $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ und der Verbindung im kristallinen Zustand in den Ladungseigenschaften der axial am Zentralatom koordinierenden Liganden besteht. Es wäre also denkbar, daß auch bei Chelaten, die monomer in einem großen Hohlraum vorliegen, eine vergleichbare grüne Absorptionsbande wie beim kristallinen $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ beobachtbar ist, sofern das $\text{Ni}(\text{II})$ -

Zentralatom axial von metallischen Liganden mit positiven Ladungseigenschaften koordiniert wird.

In diesem Zusammenhang wäre beispielsweise die Wechselwirkung mit einem Ni(II)-aquo Komplex denkbar. Allerdings hätte diese Interpretation die Herausbildung der grünen Absorptionsbande selbst bei geringen Wasseradsorptionsgraden zu erklären (vgl. Abb. 5.7 a), bei denen jedoch eine Komplexbildung des Ni(II)-aquo Moleküls zu $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ aufgrund des dmgH_2 -Überschusses und der großen Komplexbildungskonstante des Chelaten favorisiert sein sollte.

Es besteht ferner die Möglichkeit, daß die Nickel-Zentralatome der Chelate in axialer Wechselwirkung mit Natriumionen des Zeolithgitters treten. Man sollte dann annehmen können, daß der Extinktionskoeffizient derartiger $\text{Na}^+/\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ Einheiten für die entsprechende grüne Absorptionsbande kleiner ist, als im Fall des kristallinen $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$. Für diese Überlegung spricht, daß eine derartige axiale Wechselwirkung bei nur 27% der ausgetauschten Nickelionen aufgrund eines Verhältnisses von $\text{Na}^+/\text{Ni}^{2+}=14$ pro Einheitszelle bei der Probe $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2 , H_2O) wenig wahrscheinlich ist. Da bisher keine Absorptionsspektren von derartigen Kristallen publiziert wurden, besteht jedoch keine Möglichkeit, diese Deutung der grünen Absorptionsbande im Zeolithspektrum zu verifizieren. Schließlich wäre denkbar, daß die Protonen bzw. Hydroniumionen des Faujasiten einen analogen spektralen Effekt bewirken könnten, sofern die positiven Ladungseigenschaften der axialen Liganden ausschlaggebend sind. Derartige Phänomene wurden in der Literatur ebenfalls nicht berichtet. Sie sollten im übrigen aufgrund der großen Mobilität der Protonen auch als Erklärungsmöglichkeit nicht in Betracht kommen.

Zusammenfassend kann somit festgestellt werden, daß die intensive Bande im Bereich von 520 - 540 nm auf eine intermolekulare Wechselwirkung mit Liganden zurückführbar ist, die einen metallischen Charakter aufweisen. Hierfür können sowohl die Wechselwirkung mit einem zweiten $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ Molekül als auch mit den Natriumionen des Zeolithgitters in Betracht gezogen werden.

Vor dem Hintergrund der ausgeführten Ergebnisse und deren Interpretation soll schließlich diskutiert werden, inwieweit die Chelatmoleküle infolge ihrer Immobilisierung eine in Bezug auf ihr spektrales Verhalten charakteristische, mit den Druckspektren vergleichbare Störung durch die Zeolithmatrix erfahren.

Im Spektrum von $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2 , H_2O) wurde jene grüne Absorptionsbande des $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ registriert, die charakteristisch für die Verbindung im festen Zustand ist und dort eine ausgeprägte bathochrome Druckverschiebung aufweist. Die energetische Lage dieser Bande bei der Zeolithprobe (534 nm) ist gegenüber jener des Films von $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ in der Diamant-Hochdruckzelle bei atmosphärischen Druck (531 nm) um ca. 105 cm^{-1} bathochrom verschoben. Dies entspricht nach den Daten von Davis (44) einem Druck von ca. 0.74 kbar. Allerdings wurde darauf hingewiesen (vgl. Kap. 5.2.1), daß bei einem Film von $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ wahrscheinlich die Kristallstruktur leicht gestört ist. Somit erfährt der Chelat unter den speziellen Bedingungen der Zeolithmatrix keine mit einem Druck modellierbare Störung, die größer ist als jene im eigenen Kristallverband (Spektrum des Kristalls: 538 nm).

Dieses Ergebnis kann als weiterer Beleg dafür gewertet werden, daß die dimeren $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ Chelate nicht als ganze Moleküle in

nur einem Supercage lokalisiert sind. Hier wäre aufgrund der van der Waals Radien ein intermolekularer Abstand zu erwarten, der geringer ist als jener im Kristall ($3.245\text{\AA}$), was sich in einem signifikanten, den Druckspektren ähnlichem bathochromen Shift der grünen Absorptionsbande zeigen sollte.

b) Deutung des magnetischen Verhaltens der mikrokristallinen Proben

Im vorhergehenden Kapitel 5.3.3.4 wurden für ein tieferes Verständnis von Probe A- $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2)- die Ergebnisse der Absorptionsspektroskopie mit jenen der magnetischen Messungen in Beziehung gesetzt. Es ist nun allerdings nicht unproblematisch bei Probe B - $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2 , H_2O)- ebenso vorzugehen, da bei der für die magnetischen Messungen verwendeten mikrokristallinen Probe entsprechend Kap. 5.3.2.2 nicht ausgeschlossen werden kann, daß im Gegensatz zu spektroskopierten Einkristallen aus Probe B gewisse Mengen an Komplexbildner bzw. Chelat auf der äußeren Oberfläche der mikrokristallinen Faujasite lokalisiert sind.

Man mag zwar einwenden, daß sich auch die rot gefärbten Kristallpulver beim Temperieren nach gelb verfärben, was als ein Argument für die Lokalisierung des Komplexes im Porensystem des Faujasiten angeführt wurde (s.o.), allerdings ist der benötigte Zeitraum für eine Farbumkehr deutlich größer (bis zu 6 Tagen) als bei den Einkristallen (einige Stunden). Es kann somit nicht ausgeschlossen werden, daß auf der Oberfläche der mikrokristallinen Faujasitproben lokalisierte Chelate während dieses Zeitraums in die Gasphase überführt werden, wohingegen die eingeschlossenen und deshalb nicht desorbierbaren dimeren Chelatmoleküle ihren intermolekularen Abstand infolge des Temperierens vergrößern, sodaß die Probe schließlich von gelber Farbe ist.

Die beiden hydratisierten Proben $\text{Ni}_{6.6}\text{NaX}$ (400°C , dmgH_2 , H_2O) und Ni_{12}NaX (400°C , dmgH_2 , H_2O) weisen relativ zu ihrem Zustand vor der Wasseradsorption ein deutlich geringeres magnetisches Moment auf ($n_{\text{exp}}=1.8$ gegenüber 2.65 bzw. $n_{\text{exp}}=2.3$ gegenüber 2.91). Da vor der Wasseradsorption nicht sämtliche Nickelionen zum Chelaten reagiert haben und adsorbierte Wassermoleküle in einem dehydratisierten Zeolithen zu einer erhöhten Mobilität der Kationen beitragen, kann die Absenkung der magnetischen Momente auf eine zunehmende Chelatbildung zurückgeführt werden.

Nimmt man an, daß in der niedrigausgetauschten Probe alle Ni(II) -Ionen zu Ni(dmgH)_2 reagiert haben, so besäßen diese ein sehr hohes magnetisches Moment, das nur über eine starke axiale Störung der Chelatmoleküle interpretierbar wäre. Da in der höherausgetauschten Probe gleichfalls nur ca. sieben Nickelionen zum Chelaten reagieren können, läßt sich abschätzen, welches mittlere magnetische Moment die restlichen fünf Nickelionen besitzen müßten, wenn man annimmt, daß die übrigen zu Ni(dmgH)_2 mit $n_{\text{exp}}=1.8$ reagiert haben. Es ergibt sich für diese fünf Nickelionen ein mittleres magnetisches Moment von $n_{\text{exp}}=4.5$, das charakteristisch ist für Ni(II) mit T_d -Symmetrie. Eine derartige Symmetrie ist allerdings bei Probe Ni_{12}NaX (400°C , dmgH_2 , H_2O) unwahrscheinlich, da die thermodynamisch wenig stabile Koordination von Ni(II) mit T_d -Symmetrie bei Gegenwart von ca. 33 H_2O Molekülen je nicht chelatisiertem Ni(II) -Ion kaum existieren dürfte, sodaß eine Symmetrierniedrigung mit geringerem magnetischen Moment erwartet werden kann. Diese Überlegung wird auch durch ESCA-Messungen an einer mit $\text{Ni}_{6.6}\text{NaX}$ (400°C , dmgH_2 , H_2O) vergleichbar präparierten Probe insofern bestätigt, als dort noch die für paramagnetische

Nickelionen charakteristischen Sattelitenpeaks gefunden werden (170).

Die geringen magnetischen Momente beider Proben lassen sich erklären, wenn man entsprechend den spektroskopischen Ergebnissen die Bildung von diamagnetischen Dimerkomplexen des $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ sowie monomerer Chelate aus vorher am Zeolithgerüst koordinierten $\text{Ni}(\text{II})$ -Ionen mit relativ großem magnetischen Moment annimmt. Der verbleibende Paramagnetismus kann dann auf axiale Störungen monomerer Chelatkomplexe bzw. einen je nach Austauschgrad unterschiedlichen Anteil paramagnetischer nicht mit dmgH_2 komplexierter $\text{Ni}(\text{II})$ -Ionen zurückgeführt werden.

Für eine Abschätzung kann man nun annehmen, daß die rote Farbe der mikrokristallinen Proben durch dimere $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ Moleküle hervorgerufen wird. Dabei sollen analog zu den Ergebnissen der Einkristallspektroskopie nur ca. 2 Nickelchelate als diamagnetischer Dimer $\chi_g = -0.26 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ in beiden Proben pro Einheitszelle vorliegen, d.h. es werden vergleichbare Adsorptionsverhältnisse vorausgesetzt. Auf die hiermit verbundene Problematik wurde mehrfach hingewiesen. Ferner sollen die monomeren Chelate ein magnetisches Moment von $n_{\text{exp}} = 1.5$ aufweisen und für die verbleibenden $\text{Ni}(\text{II})$ -Ionen wird ein magnetisches Moment von $n_{\text{exp}} = 3.2$ angenommen, was einem oktaedrischen Komplex entspräche. Letzteres sollte zumindest bei der niedrigausgetauschten Probe aufgrund des großen Anteils adsorbierter Wassermoleküle sinnvoll sein. Für die Komplexanteile in den jeweiligen Proben ergibt sich dann die folgende Zusammensetzung:

$\text{Ni}_{6.6}\text{NaX}$ (380°C, dmgH_2 , H_2O):

$(\text{Ni}(\text{dmgH})_2)_2$, $1.7 \text{ Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $2.9 \text{ Ni}(\text{dmgH})_2$, ca. 16 dmgH_2

Ni_{12}NaX (380°C, dmgH_2 , H_2O):

$(\text{Ni}(\text{dmgH})_2)_2$, $5.8 \text{ Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $4.2 \text{ Ni}(\text{dmgH})_2$, ca. 2 dmgH_2

Die Desorptionsexperimente D_1 , D_2 resultieren nach Abb. 5.4 bei beiden Proben in einem unterschiedlichen Verhalten der jeweiligen magnetischen Momente. Während der Wert für n_{exp} bei der höherausgetauschten Probe jenen vor der Hydratation $-\text{Ni}_{12}\text{NaX}$ (400°C, dmgH_2)- erreicht bzw. geringfügig überschreitet ($n_{\text{exp}}=3.04$), verringert sich der Wert für die niedrigausgetauschte Probe ($n_{\text{exp}}=0.99$).

Es wurde in Kap. 5.3.2.2 darauf hingewiesen, daß sich die magnetischen Momente nicht signifikant ändern, wenn nur H_2O bzw. H_2O und dmgH_2 desorbiert werden. Demgegenüber können die Werte für n_{exp} beträchtlich zunehmen, sofern auch eine Desorption von Chelaten angenommen wird. Dies sollte jedoch für beide Proben gelten, sodaß der in Abb. 5.4 dargestellte prinzipielle Unterschied im Verlauf der magnetischen Momente beider Proben erhalten bleibt. Da jedoch aufgrund der in Kap. 5.3.2.2 ausgeführten Überlegungen nicht ausgeschlossen werden kann, daß auch Chelate desorbiert wurden, ist eine quantitative Auswertung der Ergebnisse aufgrund ungesicherter Molzusammensetzung der Proben problematisch.

Nimmt man an, daß keine Chelate desorbiert werden, sondern nur Wasser und dmgH_2 , so kann die weitere Erniedrigung der magnetischen Momente in der niedrigausgetauschten Probe auf eine

Es sei hier darauf hingewiesen, daß weder Lunsford et al (23) noch Schoonheydt et al (24) von immobilisierten Co(II)Chelaten mit Äthylendiamin(en) als Ligand irgendwelche EPR-Signale nachweisen konnten, obwohl für $(\text{Co(en)}_2)^{2+}$ ein Dublett ($S=1/2$) Grundzustand zu erwarten wäre. Erst die anschließende Sauerstoffadsorption führt bei diesen Proben zu mit EPR nachweisbaren Sauerstoffaddukten.

6.2 Absorptionsspektren von Faujasit-Einkristallen mit immobilisierten Komplexen des Bis(dimethylglyoximato)Kobalt(II)

6.2.1 Vorgehensweise bei der in-situ Spektroskopie

Es wurden Kobalt ausgetauschte, dehydratisierte Faujasiteinkristalle ($\text{Si/Al}=1.2$) mit einer Kantenlänge von 0.06-0.09 mm verwendet. Die Probe wird als $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C) bezeichnet, wobei der Index die Zahl der Co(II)-Ionen pro Einheitszelle angibt. Austausch und Dehydratation von $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ Einkristallen erfolgte analog Kapitel 4.3.1.

$\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C, dmgH_2) wurde durch Umsatz eines 3% Überschusses an dmgH_2 erhalten, bezogen auf die Bildung eines 1:2 Komplexes bei Annahme einer Reaktion aller ausgetauschten Co^{2+} -Ionen. Dies korrespondiert rechnerisch mit einem $\text{Co}(\text{dmgH})_2$ -Komplex pro Supercage. Die unterschiedliche Farbe (blau bis oliv) der Zeolithkristalle nach vollständigem Verbrauch des dmgH_2 deutet auf ein nicht gleichartiges Adsorptions- bzw. Reaktionsverhalten der eingesetzten Kobaltzeolithe hin. In jedem Fall wurden sauerstoff- bzw. wasserempfindliche Proben unter inerten Bedingungen mit der Schlenkrohrtechnik umgefüllt, sofern dies für die spektroskopischen Untersuchungen notwendig war.

Zwei Typen von in-situ Experimenten wurden durchgeführt, mit dem Ziel

- i) die Adsorption des Komplexbildners dmgH_2 durch $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C) bei Temperaturen bis $+100^\circ\text{C}$ sowie
- ii) die Wechselwirkung von $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2) mit kleinen Molekülen (H_2O , O_2) aus der Gasphase

zu untersuchen.

- i) Bildung von Co(II)dmgH_2 Komplexen in der Faujasitmatrix

Extern dehydratisierte $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C) Einkristalle wurden in die unmittelbare Nähe vorgetrockneten Dimethylglyoxims im Strahlengang des Mikroskops in der Küvette platziert und diese anschließend vorsichtig evakuiert (ca. 10^{-2}mbar). Die Adsorption des Komplexbildners erfolgte wesentlich nach Erreichen einer gewählten Temperatur (max. 100°C , Aufheizrate 10 bzw. $20^\circ\text{C}/\text{min.}$) während definierter Zeiträume. Da der Adsorptionsprozeß schnell ist relativ zur Registrierung eines Spektrum bei 10-facher Mittelung (ca. 10 Min.), erfolgte die Messung jeweils bei Raumtemperatur nach plötzlichem Abkühlen der selektierten Zeolithkristalle. Eine spektroskopisch registrierbare Adsorption von dmgH_2 durch den Einkristall während der Dauer des Meßprozesses bei Raumtemperatur war nachgewiesenermaßen vernachlässigbar gering. Der Reaktionsprozeß wurde nicht bis zu einem spektroskopisch erkennbaren Ende der Adsorption registriert, da aufgrund des großen horizontalen Temperaturgradienten bei 100°C die Desorption des dmgH_2 in relativ kühlere Bereiche der Küvette wesentlich schneller erfolgt als dessen Adsorption durch den selektierten Zeolitheinkristall.

Bezeichnung: Probe A

- ii) Wechselwirkung dieser Co(II)/dmgH_2 Komplexe mit kleinen Molekülen

Die Adsorption von Wasser durch extern präparierte $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2) Zeolithen erfolgte über die Gasphase bei Raumtemperatur. Hierzu wurde sauerstofffreies Wasser in großer Entfernung zu den sich im Strahlengang befindlichen Zeolith-einkristallen unter inerten Bedingungen eingeführt und die Küvette ohne anschließendes Evakuieren verschlossen. Eine spektroskopisch registrierbare Adsorption von H_2O durch den selektierten Kristall während des Meßvorganges war unter diesen experimentellen Bedingungen nachgewiesenermaßen gering.

Bezeichnung: Probe B

Um die Wechselwirkung von $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2 , H_2O) mit Sauerstoff zu spektroskopieren, wurde diese Probe B zunächst außerhalb der Küvette präpariert. Hierzu wurde die ebenfalls extern präparierte Probe $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2) in einem sauerstofffreien, wassergesättigten Argonstrom bei Raumtemperatur über den makroskopisch sichtbaren Farbumschlag hinaus noch ca. 5 Min. hydratisiert und anschließend in einem gereinigten, trockenem Argonstrom kurz gespült. Ca. 24 Std. nach Ende dieser Behandlung, d.h. nach angenommener Einstellung eines intrakristallinen Gleichgewichts, wurde die Probe mit einem Schlenkrohr, das gereinigten Sauerstoff unter Normaldruck enthielt, verbunden und der Reaktionsprozeß in-situ spektroskopiert.

Bezeichnung: Probe C

Stabilitätsuntersuchungen an dem entsprechenden Sauerstoffkomplex wurden durchgeführt, indem Kristallite aus Probe C nach

Erreichen definierter Temperaturen (bis +200°C) bei gleichzeitiger Evakuierung der Küvette (ca. 10^{-2} mbar) spektroskopiert wurden.

Bezeichnung: Probe D

6.2.2 Ergebnisse der Absorptionsspektroskopie

0) Cobaloxim (II) in wäßriger Lösung

Die Charakterisierung der verschiedenen Zeolithproben ließ es sinnvoll erscheinen, auf ausgewählte Modellkomplexe Bezug zu nehmen. Hierfür wurde $\text{Co}(\text{dmgH}_2)_2$ in wäßriger Lösung vor und nach Sauerstoffbehandlung verwendet. Dabei erfolgte die Präparation des Chelaten entsprechend der Vorschrift von Schrauzer et al (31). Komplexe des Bis(dimethylglyoximato) Kobalt (II) werden im folgenden gemäß der Notation Schrauzers (30,31) als Cobaloxime (II) bezeichnet.

Der Komplex $\text{Co}(\text{dmgH})_2$ kann in wäßriger Lösung als überwiegend sechsfach koordinierter Chelat angenommen werden, d.h. bei der Mehrzahl der Chelate sollten deren beide axiale Positionen mit je einem Wassermolekül als schwachen Donorliganden besetzt sein (31).

Das Spektrum von Cobaloxim (II) in wäßriger Lösung ist in Abb. 6.1 (Spektr.b) dargestellt (siehe auch Tab. 6.1).⁺

Im UV-Spektrum des Diaquocobaloxims ist bei 290 nm bzw. 328 nm eine Bande bzw. Schulter zu erkennen, der sich im sichtbaren Bereich zwei Absorptionen (440, 462 nm) mit ausgeprägter Intensität ($\epsilon = 10^2 - 10^3 \text{ l Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) anschließen. Deren hoher Extinktionskoeffizient deutet darauf hin, daß es sich hierbei

⁺) Anmerkung: In den Abbildungen bedeuten die Abkürzungen

E: Extinktion
E(w.E.): Extinktion in willkürlichen Einheiten
1 kK = 1000 cm^{-1}

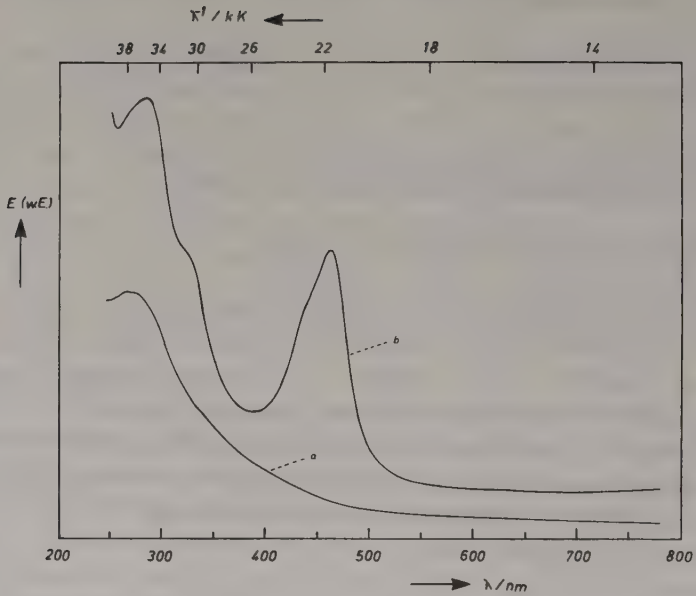


Abb. 6.1 Absorptionsspektren von $\text{Co}(\text{dmgh})_2$
 a) wäßrige Lösung mit Sauerstoff
 (Hydroxo-aquocobaloxim (III))
 b) wäßrige Lösung ohne Sauerstoff

Tab. 6.1 Bandenlagen der Zeolithproben

Probe	Bandenlage (nm)							
$\text{Co}(\text{dmgh})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	290	328(sh)	440(sh)	462				
$\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C)					531	578	655	
$\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C), dmgh ₂		320(sh)	345(sh)	435(br)	529	572	625	662
$\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C, dmgh ₂ , H ₂ O)	290	327(sh)		450(br)	529	572	625	-
$\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C, dmgh ₂ , H ₂ O, O ₂)	UV nicht registriert				-	529	572	625

nicht um reine d-d Übergänge des zentralsymmetrisch koordinierten Kobalt handeln sollte.

Außerhalb des uns zugänglichen Wellenlängenbereiches ($> 800 \text{ nm}$) wurden für die Diaquacobaloxim (II)-Verbindung Banden bei $1051 (\epsilon = 61 \cdot \text{Mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$ bzw. $1231 \text{ nm} (\epsilon = 81 \cdot \text{Mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$ gefunden (183), die bei low-spin Co(II)-Komplexen in der Regel auf d-d Übergänge zurückgeführt werden (184).

Bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Diaquocobaloxim (II) in Wasser entsteht eine braune Lösung von Hydroxo-aquocobaloxim (III) (31), dessen Spektrum (Abb. 6.1, Spektr. a) im sichtbaren Bereich nur eine strukturlose Flanke zeigt.

1) Bildung von Co(II)/dmgH₂ Komplexen

Aus Abb. 6.2 ist das Spektrum (c) eines Einkristalls aus Probe A -Co_{7.2}NaX (380°C, dmgH₂)-nach angenähert vollständiger Adsorption von dmgH₂ zu entnehmen. Ein Vergleich dieses Spektrums mit jenem von Co_{7.2}NaX (380°C) einerseits (Spektr.a) und dem eines dmgH₂ beladenen, dehydratisierten NaX (400°C, dmgH₂) (Spektr.b) zeigt als Änderung einen breiten wenig strukturierten Bandenverlauf hoher Intensität im UV mit einer bis in den sichtbaren Spektralbereich hineinreichenden Flanke, auf der bei ca. 440-460 nm sich eine schwache Schulter abzeichnet.

Ein neuer Übergang liegt bei ca. 625 nm. Die verbleibenden drei Übergänge (ca. 529, 572, 662 nm) stimmen in ihrer energetischen Lage gut mit den charakteristischen Banden (531, 578, 657 nm) des dehydratisierten Einkristalls überein, zeigen allerdings eine Änderung ihrer relativen Intensitäten.

Um Informationen über den Prozeß der Adsorption von dmgH₂ durch Co_{7.2}NaX (380°C) zu erhalten bzw. zu erkennen, inwieweit am Endspektrum verschiedene Spezies durch Superposition beteiligt

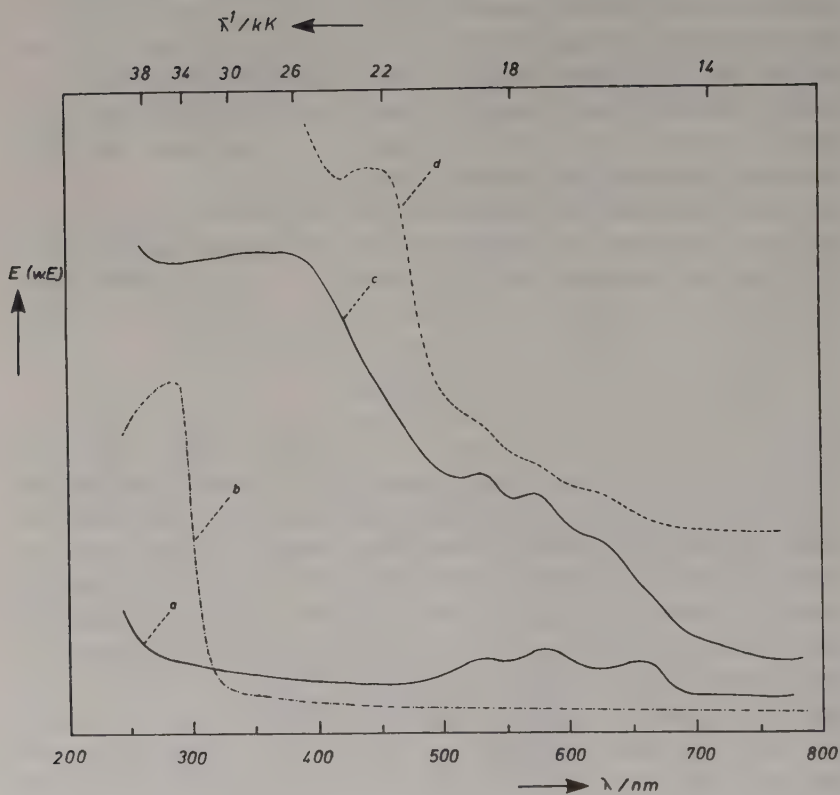


Abb. 6.2 Absorptionsspektren von mit dmgH_2 bzw. dmgH_2 und H_2O beladenen Faujasit-Einkristallen

- a) $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380 °C)
- b) NaX (400 °C, dmgH_2)
- c) $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380 °C, dmgH_2)
- d) $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380 °C, dmgH_2 , H_2O)

sind, wurde ein und derselbe Einkristall nach successiv zunehmenden Beladungsgraden mit dmgH_2 spektroskopiert. Die Adsorption von dmgH_2 wurde auch visuell unter dem Mikroskop verfolgt. Sie war begleitet durch eine vom Kristallrand her zentrisch fortschreitende Olivfärbung. Hieraus läßt sich auf eine Adsorption des dmgH_2 in dem gesamten Faujasit-Einkristall schließen, d.h. die Reaktion mit dem Komplexbildner ist nicht auf die äußere Oberfläche des Kristalls im Sinne einer Grenzphasenreaktion beschränkt.

Abb. 6.3a und 6.3b zeigen die Spektrenschar, die charakteristisch ist für die dmgH_2 -Adsorption in je ein- und denselben Einkristall- $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ für den UV-bzw. VIS-Teil des Spektralbereichs.

Vor der Adsorption des dmgH_2 zeigt das Spektrum drei Banden (533, 578, 655 nm), die typisch sind für dehydratisierte, quasitetradrisch am Zeolithgitter koordinierte Co^{2+} -Ionen (vgl. Kap.4.5.2). Zu Beginn führt die Adsorption von dmgH_2 zur Herausbildung einer relativ breiten Bande bei ca. 435 nm mit ange deuteter Doppelstruktur.⁺⁾ Im UV werden zwei Schultern bei ca. 320 und 345 nm auf einer Flanke beobachtet (Abb. 6.3b).

Ein Vergleich mit dem Spektrum von Cobaloxim(II) in wäßriger Lösung (290, 328, 440 sh, 462 nm) legt nahe, daß die Absorption bei ca. 320 nm und die breite Bande bei 435 nm auf immobilisierte Cobaloxim(II)-Komplexe zurückführbar sein sollten, wobei die breite Bande relativ zum Schwerpunkt (451 nm) des Dubletts der Modellverbindung um ca. 803 cm^{-1} hypsochrom verschoben ist. Die Bandenlagen lassen das Vorliegen von theoretisch möglichen planaren cis bzw. trans N_2O_2 Komplexen als unwahrscheinlich erscheinen (185,186).

+) Anmerkung: Das Entstehen dieser breiten Bande wird auch in Abb. 6.6 , S.195 deutlich.

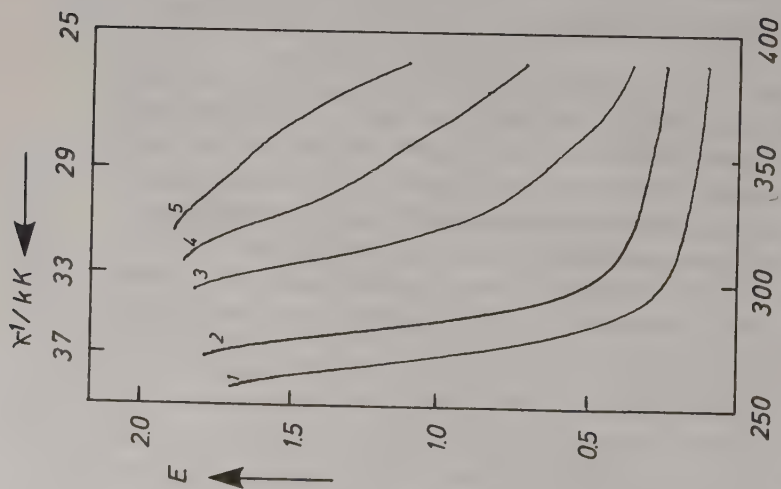


Abb. 6.3a

Adsorption von dmgh_2 in ein
und denselben Einkristall
 $-\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380 °C)

1-2 Adsorption bei 40, 70 °C
3-5 Adsorption bei 100 °C

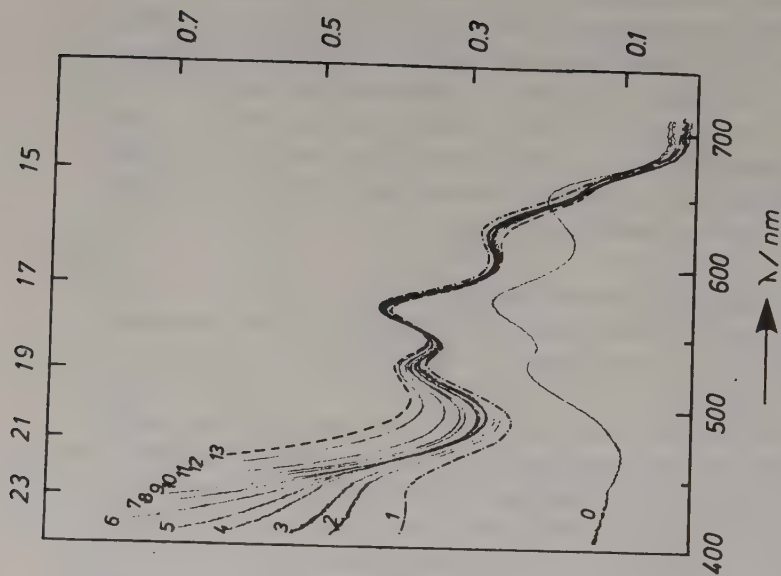


Abb. 6.3b

Adsorption von dmgh_2 in ein
und denselben Einkristall
 $-\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380 °C)

0 vor der Adsorption

Bei weiterer Adsorption von dmgH_2 bei 100°C bleibt die breite Bande als schwache Schulter auf einer in den sichtbaren Bereich des Spektrums hineinreichenden Flanke erhalten (vgl. Abb. 6.2, Spektr. c), während im hochenergetischen Teil des registrierten spektralen Verlaufes die Grenzen des Extinktionsbereiches erreicht werden.

Dabei ist die Intensitätszunahme der breiten Bande bei 435 nm im weiteren Adsorptionsprozeß nicht auf eine Konzentrationszunahme von Cobaloxim(II) zurückzuführen. Differenzspektren zu unterschiedlichen Adsorptionsstufen deuten vielmehr auf eine Superposition mit einer in den sichtbaren Spektralbereich hineinragenden Flanke hin. Hierzu gegenläufig ist eine Intensitätsabnahme der drei Banden des tetraedrisch koordinierten Cobaloxims (II) beobachtbar (Abb. 6.3b, Spektr.13).

Die Ergebnisse der in-situ Spektroskopie des Adsorptionsprozesses von dmgH_2 durch $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C) deuten somit auf die Bildung von immobilisierten Molekülen des Cobaloxim(II) hin, wobei die hypsochrome Verschiebung der breiten Bande relativ zu jener des Modellkomplexes mit angenommener axialer Koordination ($\text{Co}(\text{dmgH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) mit einem hiervon abweichenden Ligandenfeld interpretiert werden kann.

Von den vier nahe beieinander liegenden Banden im sichtbaren Bereich (529, 572, 625, 662 nm) können drei (529, 572, 662 nm) wahrscheinlich auf quasitetraedrisch am Zeolithgerüst koordinierte Kobaltionen zurückgeführt werden. Die geringfügige hypsochrome Verschiebung der beiden höherenergetischen Banden (Abb. 6.1, Spektr. c) gegenüber jenen von $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C) (Abb. 6.1, Spektr. a) läßt sich vermutlich auf die Überlagerung mit der Flanke in diesem Spektralbereich zurückführen. Aus diesem Zwischenergebnis für die hier diskutierte Probe A folgt dann, daß noch nicht alle ausgetauschten Kobaltionen mit quasitetraedrischer Symmetrie zu Cobaloxim(II)-Komplexen rea-

giert haben. Es wäre nun denkbar, daß infolge der Adsorption von Wassermolekülen durch $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2) der Anteil tetraedrisch am Zeolithgerüst koordinierter Kobaltionen abnimmt zugunsten von Cobaloxim(II), zumal für die weitere Chelatisierung noch ausreichend dmgH_2 -Moleküle im Porensystem der Faujasitmatrix vorliegen sollten.

- ii) Wechselwirkung der Co^{2+} - dmgH_2 Komplexe mit kleinen Molekülen

Abb. 6.4a und 6.4b dokumentieren die spektrale Entwicklung während der Adsorption von Wasser in $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2) über die Gasphase. Der für das Hydratisierungsexperiment verwendete extern präparierte $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2) zeigt dabei das für Probe A typische Spektrum (Abb. 6.4b, Spektr. a) mit Banden bei 529, 572, 625 und 662 nm.

Die Adsorption von Wasser bewirkt, daß die Bande bei 664 nm verschwindet, während die verbleibenden drei Übergänge an Intensität gewinnen (Abb. 6.4b, Spektr. b).^{+) In diesem Zusammenhang läßt sich die relativ zu Probe A geringe Intensität des Übergangs bei 662 nm in Spektr. a möglicherweise mit dem schon bis zum Beginn der in-situ Messung verstrichenen Hydratisierungszeitraum erklären.}

Mit der Intensitätszunahme der drei Banden bei 529, 572 und 625 nm ist zunächst keine Beeinflussung der in den sichtbaren Bereich ragenden Flanke verbunden. Erst nach Erreichen einer maximalen Intensität dieser drei Banden^{+) bildet sich eine Schulter heraus (Spektr. b).}

Im weiteren Verlauf der Wasseradsorption verlieren die drei diskutierten Banden (529, 572, 625 nm) mit der Zeit an Intensität ohne bemerkenswerten Shift ihrer Bandenlage (Abb. 6.4b

^{+) Anmerkung:} Die spektrale Serie zwischen Spektr. a) und b) ist hier nicht abgebildet.

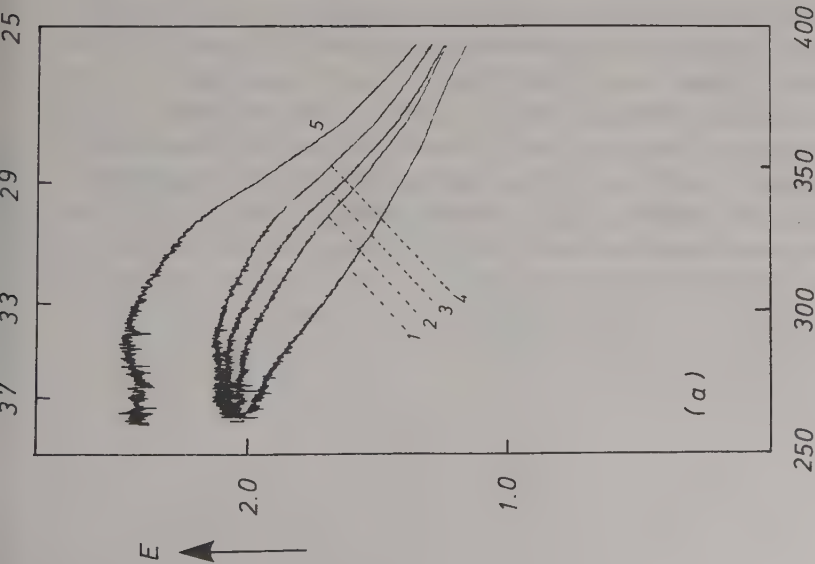


Abb. 6.4a Adsorption von H_2O bei $25\text{ }^{\circ}C$ durch $Co_{7.2}NaX$ ($380\text{ }^{\circ}C, dmgh_2$)
Beginn -1-, Reihenfolge der Spektrenaufnahme 2-5

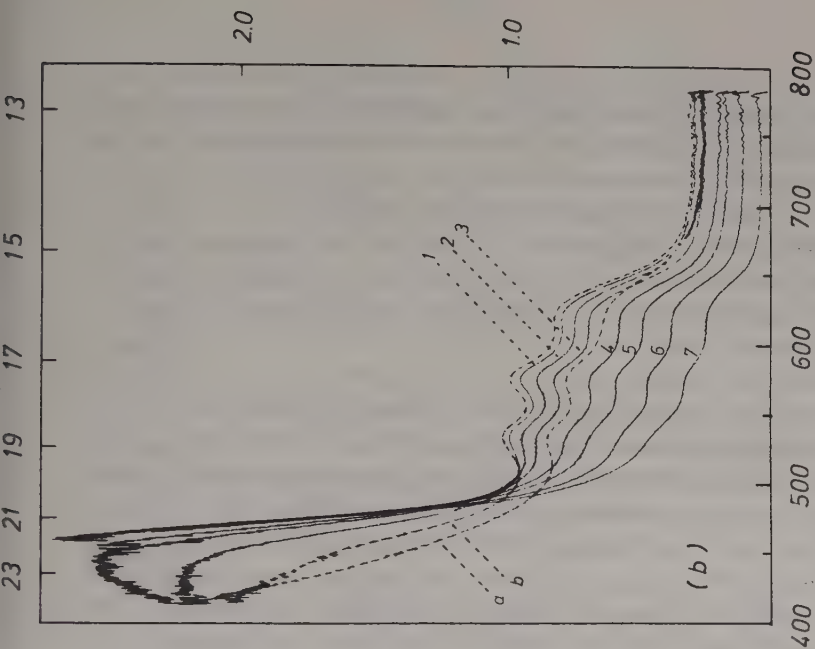


Abb. 6.4b Adsorption von H_2O bei $25\text{ }^{\circ}C$ durch $Co_{7.2}NaX$ ($380\text{ }^{\circ}C, dmgh_2$)
Beginn -a-, Reihenfolge der Spektrenaufnahme b, 1-7.

Spektr. 7). Hierzu gegenläufig entwickelt sich die Schulter zu einer breiten Bande, die sich nach 450 nm bathochrom verschiebt und schließlich bei weiterem Intensitätsgewinn an den meßbaren Extinktionsbereich grenzt.

Im UV-Teil des Spektrums ist die Wasseradsorption in einem $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2) Kristall mit relativ geringer dmgH_2 -Beladung mit der Herausbildung einer breiten Bande bei ca. 290 nm und einer deutlichen Schulter bei 327 nm verbunden (Abb. 6.4a).

Ein Vergleich mit dem Spektrum des Modellkomplexes (Abb. 6.1, Spektrum b) legt nahe, daß die Banden bei ca. 290, 327 und 448 nm auf Cobaloxim (II)-Komplexe zurückführbar sind. Ferner läßt sich ableiten, daß die Lage der Bande, die dem Dublett (440, 662 nm) von Cobaloxim (II) in wäßriger Lösung zugeordnet wird, im Faujasiten vom Grad der Wasseradsorption abhängt. Abb. 6.2, Spektr. c gibt das Spektrum eines während 15 Stunden hydratisierten Einkristalls ($\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2 , H_2O)) wieder. Die beiden Banden haben sich weiter bathochrom nach ca. 432 bzw. 456 nm verschoben.

In der hier diskutierten Spektrenschar von Probe B ist also recht gut der Cobaloxim (II) Komplex erkennbar. Damit wird auch die eingangs formulierte Vermutung für Cobaloxim(II) Komplexe in Probe A - $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2)- gestützt, da diese denselben Absorptionsbereichen zugeordnet wurden. Die Bildung des Chelaten erfolgt in Gegenwart von Wassermolekülen jedoch nicht unmittelbar aus den ursprünglich quasitetraedrisch am Faujasitgerüst koordinierten Co(II) -Ionen sondern über einen zwischengeschalteten Komplex mit Absorptionen bei 529, 572 und 625 nm.

Das spektrale Verhalten bei Adsorption von Sauerstoff im sichtbaren Spektralbereich ist Abb. 6.5a zu entnehmen. Vor der Reaktion zeigt die Probe eine Adsorptionscharakteristik, die typisch ist für eine nicht vollständige Hydratation von Probe A. (Abb. 6.5a, Spektr. 1). Der sich anschließende Umsatz mit Sauerstoff bewirkt keine Beeinflussung in der Lage der drei Banden 529, 572, 625 nm), die dem zwischengeschalteten Komplex zugeordnet werden. Dagegen ist eine successive Abnahme der Intensität der Bande bei 433 nm mit fortschreitender Sauerstoffaufnahme zu registrieren. Letzteres ist ein weiterer Beleg dafür, diese Bande auf einen Cobaloxim(II)-Spezie zurückzuführen, da die Reaktion mit Sauerstoff eine Oxidation des Kobaltzentralatoms im Chelaten bewirken sollte, sodaß eine Änderung des Spektrums von Cobaloxim(II) nicht überraschend ist.

Abb. 6.5b gibt die thermische Stabilität von Probe C $\text{-Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2 , H_2O , O_2)- wieder. Die Erwärmung des Kristalls bis ca. 100°C bewirkt eine Intensitätszunahme der drei Banden bei 529, 572, 625 nm. Ein ähnliches temperaturabhängiges Intensitätsverhalten konnte bei der Spektroskopie von Co(II) -Ionen in der Faujasitmatrix beobachtet werden (vgl. Kap.4.5.1). Die drei Banden wurden dort auf quasi tetraedrisch koordinierte Co(II) -Ionen zurückgeführt. Die temperierte Probe C zeigt bis 100°C keine signifikante Änderung im Bereich von 400-460 nm, also in dem für immobilisiertes Cobaloxim (II) charakteristischen Absorptionsintervall. Somit läßt sich der in Probe A,B registrierte Chelat durch Desorption des Sauerstoffs in diesem Temperaturbereich nicht regenerieren. Erst ab 150°C wird im Bereich von 400-460 eine Absorption beobachtet, deren niederenergetische Flanke sich mit weiterer Temperaturerhöhung signifikant bathochrom verschiebt. Dieses spektrale Verhalten deutet auf eine irreversible chemische Veränderung

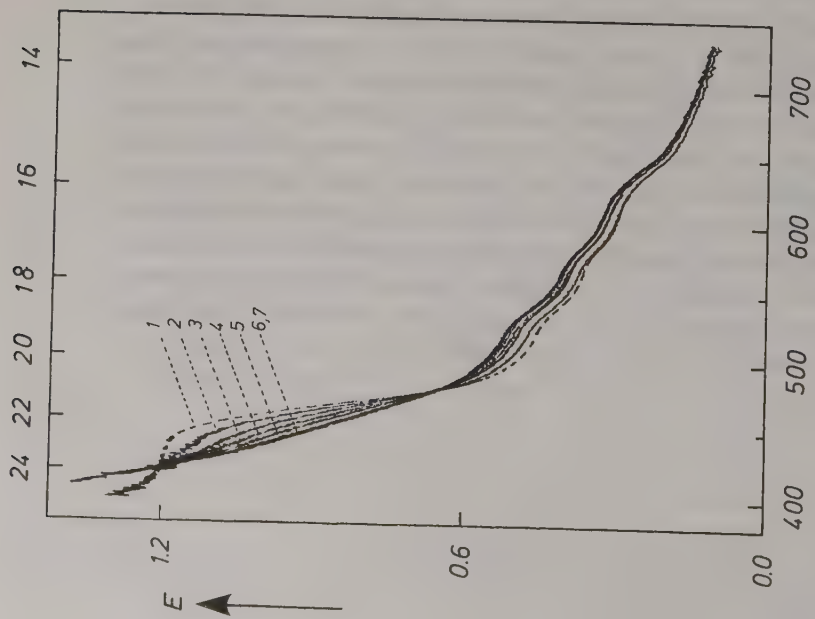


Abb. 6.5 a

Adsorption von O_2 (25 °C) in
einem Einkristall aus $Co_{7.2}NaX$
(380 °C, $dmgh_2$)

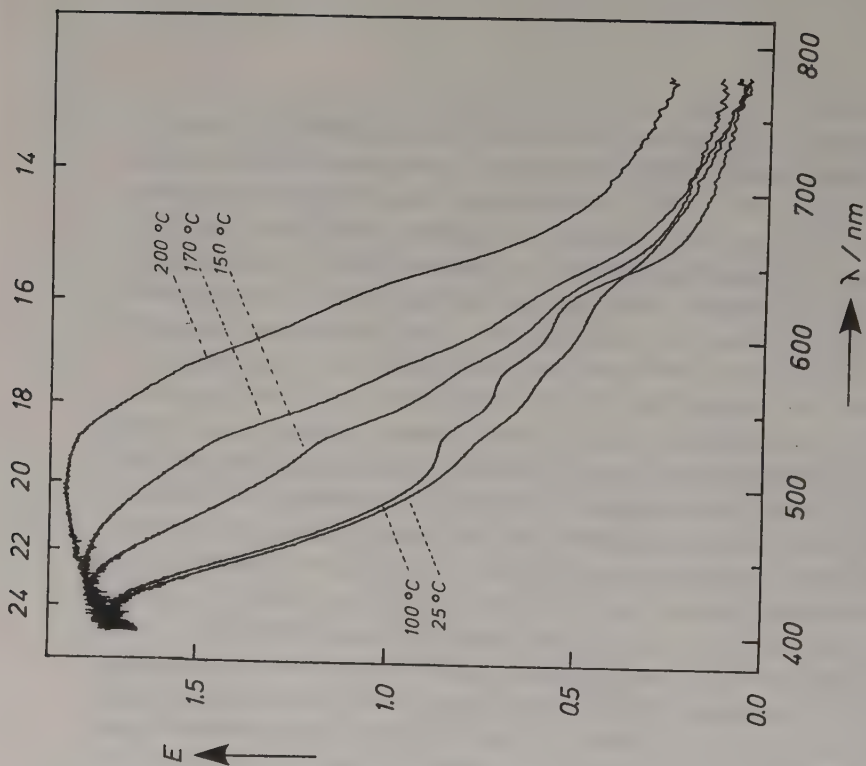


Abb. 6.5 b

Temperaturspektren eines Einkristalls
aus $Co_{7.2}NaX$ (380 °C, $dmgh_2, H_2O, O_2$)

des Chelaten bei hohen Temperaturen hin. Letzteres steht in Übereinstimmung mit thermoanalytischen Ergebnissen, entsprechend derer sich eine vergleichbar präparierte Probe C bei 220-245°C zersetzt hat (26).

6.2.3 Reaktionsschema der Komplexbildung

a) Adsorption von dmgH_2

Die spektroskopischen Ergebnisse zeigen, daß der Anteil von Cobaloxim(II)-Komplexen in $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C, dmgH_2 , H_2O) größer ist als in der vorgeschalteten nicht hydratisierten Präparationsstufe $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C, dmgH_2). In beiden Proben werden vier (529, 572, 625, 662 nm) bzw. drei (529, 572, 625 nm) Banden beobachtet, die vermutlich nicht auf Chelatabsorptionsen zurückführbar sind.

Sowohl die Intensitätsabnahme der diskutierten Banden (530, 571, 621 nm) bei Wasseradsorption -Probe B- bzw. deren Unbeeinflussbarkeit bei Reaktion mit Sauerstoff -Probe C-, verbunden mit einem hiervon unabhängigen Verhalten des Cobaloxim(II)-Übergangs bei 433 nm, sind eine starke Evidenz für die obige Vermutung. Insbesondere bei einem Wechsel der Oxidationsstufe des Kobaltatoms wäre eine grundlegende Änderung des spektralen Verhaltens zu erwarten. Die drei Banden (529, 572, 625 nm) bleiben in ihrer energetischen Lage jedoch bei $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C, dmgH_2 , H_2O) und $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C, dmgH_2 , H_2O , O_2) unbeeinflusst und gewinnen sogar unter Bedingungen an Intensität, bei denen der immobilisierte Chelat thermisch instabil ist -Probe D-.

Für ein besseres Verständnis dieser drei bzw. vier Banden sei auf Abb. 6.6 hingewiesen, die einen instruktiven Einblick in die Entwicklung der Bande bei ca. 621 nm im Verlauf der dmgH_2 -Adsorption in $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C) auch bei geringen Adsorptionstemperaturen ($50\text{--}100^\circ\text{C}$) erlaubt.

Die Intensitätszunahme der breiten Bande bei 435 nm (Cobaloxim II) verhält sich gegenläufig zu den drei Übergängen, die quasi tetraedrisch koordinierten Co(II) -Ionen zugeordnet werden, d.h. deren Extinktionsgewinn stagniert mit fortschreitender dmgH_2 -Adsorption. Gleichzeitig wird eine zunehmende Asymmetrie in der Bandenform des energieärmsten der drei Übergänge beobachtet. Die relativ kurzzeitige Adsorption bei 65 bzw. 100°C setzt den gegenläufigen Trend im Intensitätsverlauf fort. Während die Bande bei ca. 435 nm deutlich an Intensität gewinnt, ist bei den übrigen ein zwar unterschiedlicher aber signifikanter Absorptionseinbruch beobachtbar, wobei sich aus der Asymmetrie des niederenergetischen Übergangs eine Bande mit hypsochromen Shift nach ca. 628 nm entwickelt.

Nach der Adsorption von dmgH_2 können vier Banden bei 528, 571, 628 und 660 nm beobachtet werden. Sieht man zunächst von jener bei 660 nm ab, so stimmen die verbleibenden Absorptionen gut in ihrer Lage mit jenen überein, die Lunsfort et al (100) für quasi tetraedrisch koordinierte Mono- bzw. Dinitrosylkomplexe des Co(II) in X bzw. Y Zeolithen referieren (537, 575, 636 nm). Insbesondere beobachten die Autoren eine hypsochrome Verschiebung der Bande bei 655 nm nach ca. 636 nm während der Komplexbildung des am Gerüst koordinierten Co(II) mit NO. Dieser Ligand sollte hinsichtlich seiner Ligandenfeldstärke mit der Oxim-Gruppe des dmgH_2 vergleichbar sein, sodaß die drei Banden bei 528, 571, 628 nm auf quasitetraedrisch koordiniertes Co(II)

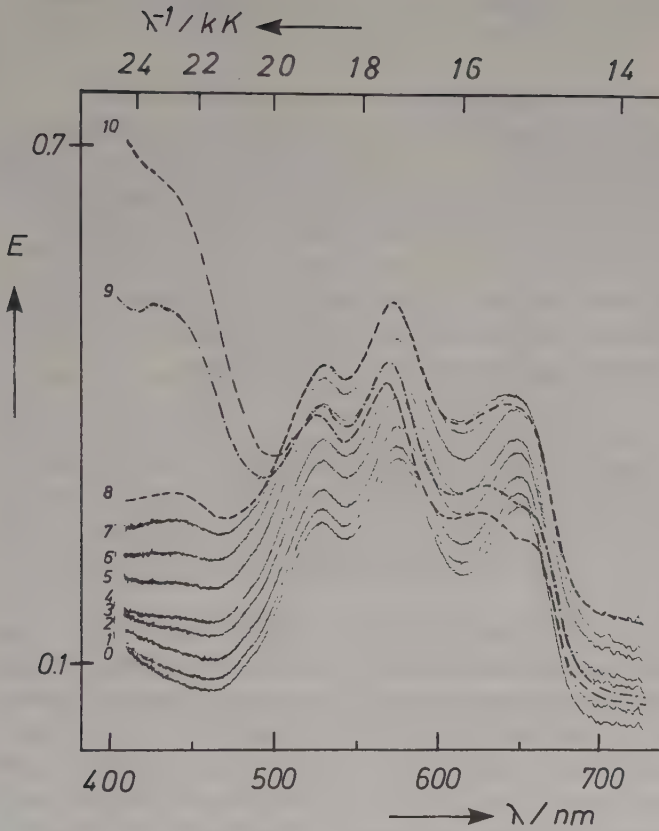


Abb. 6.6 Beginn der Adsorption von dmHg_2
in $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C)
0 vor der Adsorption
1-6, 7-8, 9-10 Adsorption bei
 55°C , 65°C , 100°C

unter Beteiligung von dmgH_2 als Ligand zurückgeführt werden können.

Es sei ferner darauf hingewiesen, daß Einkristalle aus $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (200°C) ebenfalls ein mit den drei Banden vergleichbares Aufspaltungsverhalten $-\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (200°C): 536, 583, 633nm- zeigen (vgl. Kap.4.5.1). Somit ist auch denkbar, daß infolge der Adsorption von dmgH_2 jener quasi tetraedrische Kobaltkomplex gebildet wird, der bei $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (200°C) vorliegt. Letzteres ist zwar möglich, allerdings sollte dessen Anteil in dieser Probe A $-\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2)- nicht sehr groß sein. Hierauf wird später noch näher eingegangen.

Aus dem Fortbestehen der Bande bei ca. 660 nm läßt sich schließen, daß ein Teil der Co^{2+} -Ionen weiterhin in einer Koordination verbleibt, die jener vor der dmgH_2 Adsorption entspricht. Die verbleibenden zwei Übergänge bei 531, 578 nm sollten dann unter dem tetraedrisch mit dmgH_2 koordinierten Co(II) verborgen sein.

In allen in-situ Experimenten erniedrigt sich der Extinktionswert der Bande bei ca. 660 nm bei Adsorption von dmgH_2 , sodaß sich hieraus ein prozentualer Umsatz von ausgetauschten quasi tetraedrisch am Zeolithgitter koordinierten Kobaltionen ableiten läßt. Für Abb. 6.3b ergibt sich ein Wert von 28%, der möglicherweise noch größer ist, da die Bande bei ca. 620 nm diesen Übergang teilweise überlagert. Zudem wurde der Adsorptionsprozeß nicht bis zum Ende spektroskopiert.

In der Probe $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2) können demnach sowohl ein Cobaloxim(II)-Komplex wie auch zwei verschiedene tetraedrisch koordinierte Kobaltkomplexe unterschieden werden. Mit Spezies 1 $-\text{Co}(\text{O}_2)_3\text{OH}-$ wird im folgenden jener tetraedrische Komplex be-

zeichnet, der im Spektrum von $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C) erkennbar ist (531, 578, 625 nm), während Spezie 2 $-\text{Co}(\text{O}_Z)_3 \text{ dmGH}-$ jener unter Beteiligung von dmGH_2 sein soll (529, 572, 625 nm).

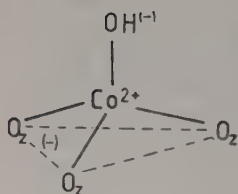
Die in Abb. 6.6 dargestellte Spektrenschar kann so gedeutet werden, daß sich bei der Adsorption von dmGH_2 zunächst insbesondere Spezie 2 aus Spezie 1 bildet und in einem nachfolgenden Reaktionsschritt die Chelatisierung zum Cobaloxim(II) erfolgt (187).

Hiermit in Übereinstimmung wird das in Abb. 6.7 dargestellte Reaktionsschema vorgeschlagen.

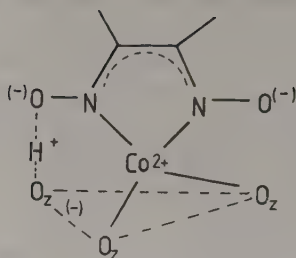
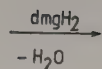
Die Reaktion zum Cobaloxim(II) erfolgt demnach über die Bildung von 1:1 Komplexen mit näherungsweise $\text{C}_{3V}-$ bzw. C_{2V} -Symmetrie. Die Spektren von Co(II) Komplexen mit C_{2V} -Symmetrie sind sehr ähnlich jenen, die Co(II) in vergleichbaren Komplexen mit T_d bzw. C_{3V} Symmetrie zeigt. Die drei Banden im sichtbaren Bereich lassen sich hier im wesentlichen durch die Aufhebung der Orbitalentartung des $^4\text{T}_1$ (4P) Zustandes beim Übergang von T_d nach C_{2V} Symmetrie erklären. Er ergeben sich drei Zustände: $^4\text{A}_2 + ^4\text{B}_1 + ^4\text{B}_2$. (188,189). Demzufolge ist das vorgeschlagene Reaktionsschema bzw. die registrierte Spektrenschar im Einklang mit dem zu erwartenden spektralen Verhalten von Spezie 2.

Dies gilt auch für die angenommene Besetzung der vierten Koordinationsstelle des Co(II) in Spezie 1 mit einer Hydroxylgruppe. Die Bildung dieses Wasserfragmentes wird auf die ionisierenden Eigenschaften des Gitters bzw. auf eine Hydrolyse der Kobalt-aquokomplexe im Verlauf der Dehydratation von Zeolithen zurückgeführt (84, 99).

Aus dem vorgeschlagenen Reaktionsschema ist ersichtlich, daß pro Mol Cobaloxim (II) ein Mol Wasser gebildet wird, d.h. bei



Spezies 1



Spezies 2

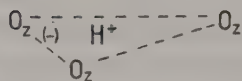
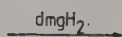


Abb. 6.7

Reaktionsschema der Bildung von Cobaloxim (II) infolge der Adsorption von dmgH_2 durch $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380 °C)

einer angenommenen Reaktion von nur 28% der ausgetauschten Kobaltionen werden maximal 26 Wassermoleküle pro Einheitszelle gebildet.⁺⁾ Diese können sowohl axial an dem gebildeten Cobaloxim (II) wie auch mit dem Zeolithgerüst koordinieren. Mit den Spektren läßt sich jedoch die Bildung eines Diaquocobaloxim (II) ausschließen (vgl. Abb. 6.1).

Die Adsorption von dmgH_2 bewirkt also keine vollständige Chelatisierung aller Kobaltionen mit dem Komplexbildner. Dies kann verursacht sein durch eine energetische Stabilisierung der Kobaltionen sowie durch ein reduziertes Porenvolumen aufgrund des dmgH_2 -Überschusses bzw. von Konkurrenzreaktionen des Liganden mit dem Zeolithgerüst (s.u.). Dabei deuten die spektroskopischen Ergebnisse darauf hin, daß in $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2) prozentual weniger Chelate gebildet werden als bei $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2). Im ersten Fall reagieren ca. 28% der tetraedrisch koordinierten Kobaltionen mit dmgH_2 , wobei hierin der 1:1 Komplex (Spezie 2) eingeschlossen ist. Im zweiten reagieren mindestens 40% der Nickelionen zu $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ und sämtliche tetraedrisch am Zeolithgerüst koordinierten Nickelionen werden abkomplexiert. Dieser Unterschied kann dadurch erklärt werden, daß die $\text{Co}(\text{II})$ -Ionen in tetraedrischen Gitterpositionen thermodynamisch stärker stabilisiert sind als $\text{Ni}(\text{II})$ -Ionen. Dies wird auch insofern deutlich, als bei $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2) kein mit Spezie 2 vergleichbarer intermediärer Komplex aus dmgH_2 und am Zeolithgerüst koordiniertem $\text{Ni}(\text{II})$ beobachtet wird (vgl. Kap. 5.3.3.3). Nach dem klassischen Verständnis von Kationenpositionen läßt sich der geringere Umsatz von $\text{Co}(\text{II})$ bei der Chelatbildung dann so vorstellen, daß Kationen im bzw. in der Nähe des großen Hohlraumes für eine Komplexierung zu Cobaloxim(II) verbraucht werden, also insbesondere solche in S_{II} -Position.

+) Anmerkung: Es wurde angenommen, daß alle $\text{Co}(\text{II})$ -Ionen tetraedrisch koordiniert sind, da der Anteil von Kationen auf oktaedrischen Plätzen nicht bekannt ist. Die tatsächliche Zahl an Wassermolekülen sollte also geringer sein.

b) Adsorption von Wassermolekülen

Eine Erhöhung der Kationenmobilität läßt sich durch nachträglich adsorbierte Wassermoleküle erreichen. Aus den spektroskopischen Ergebnissen ist ersichtlich, daß hier der Anteil von Cobaloxim(II)-Komplexen zunimmt (vgl. Abb. 6.4). Die Adsorption von Wasser bewirkt jedoch zunächst eine Veränderung an jenen Banden, die auf tetraedrisch koordinierte Kobaltionen zurückgeführt werden. Jene Bande bei ca. 660 nm, die mit ausschließlich am Zeolithgerüst koordinierten Kobaltionen (Spezie 1) in Beziehung gesetzt wurde, verschwindet, während die verbleibenden drei Übergänge bei 529, 572, 625 nm an Intensität gewinnen (vgl. Abb. 6.4b).

Es wurde eingangs darauf hingewiesen, daß deren Bandenlage nicht nur ähnlich ist mit jenen von quasi tetraedrisch koordinierten Kobaltnitrosyl-Komplexen sondern auch eine gute Übereinstimmung zeigen zum Spektrum eines bei ca. 200°C dehydratisierten $\text{Co}_{7,2}\text{NaX}$ Einkristalls. Die Intensitätszunahme dieser drei Banden kann einerseits auf eine zunehmende Zahl 1:1 koordinierter Co(II)/dmgH_2 Komplexe zurückgeführt werden. Allerdings sollte in wäßrigem Medium die Dissoziation von Protonen für das dmgH_2 erleichtert sein, sodaß eine schnelle Reaktion zum Cobaloxim (II) erwartet werden kann.

Die Intensitätszunahme sollte deshalb besser dadurch erklärt werden können, daß die adsorbierten Wassermoleküle zunächst mit den am Zeolithgerüst koordinierten Kobaltionen aus Spezie 1 reagieren, indem das stärkere Wassermolekül die schwächere Hydroxylgruppe substituiert, d.h. Spezie 1 mit der charakteristischen Bande bei ca. 660 nm verschwindet zugunsten der Bildung jenes tetraedrischen Kobaltkomplexes, der einem Dehydratations-

grad von ca. 200°C entspricht. Diese Überlegung wird gestützt durch die von Kubelkova et al (87) beschriebene hypsochrome Verschiebung der niederenergetischen Bande (von 656 nm nach ca. 636 nm) eines Co NaX(dehydrat.) Zeolithen im Verlauf der Wasseradsorption.

Im nachhinein kann dies als Beleg dafür gewertet werden, daß die Aufspaltungsdifferenz der charakteristischen drei Banden für tetraedrisch koordiniertes Co(II) während der Dehydratation von der Stärke des vierten Liganden bestimmt ist. Anders formuliert, das Spektrum von $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (200°C) wird von tetraedrisch koordiniertem Co(II) mit H_2O als vierstem Liganden hervorgerufen (vgl. Kap.4.5.2).

Für die Probe A - $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C, dmgH_2)- wurde ein Reaktionsschema vorgeschlagen, gemäß dessen bei der dmgH_2 -Adsorption Wassermoleküle entstehen und es wurde angenommen, daß diese am Chelaten axial koordinieren oder am Gerüst des Faujasiten chemisorbiert sind. Aufgrund der identischen Bandenlage von $\text{Co}(\text{O}_2)_3 \text{ dmGH}$ mit $\text{Co}(\text{O}_2)_3 \text{ H}_2\text{O}$ wäre denkbar, daß die drei Banden bei ca. 529, 572, 625 nm in Probe A - $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C, dmgH_2)- zumindest teilweise durch $\text{Co}(\text{O}_2)_3 \text{ H}_2\text{O}$ verursacht sind.

Dies wird allerdings für wenig wahrscheinlich erachtet, da sich bei der Adsorption von dmgH_2 die Bande bei ca. 630 nm infolge einer hypsochromen Verschiebung herausbildet (vgl. Abb. 6.6), was auf eine quasi kontinuierliche Veränderung der Ligandenfeldstärke des tetraedrisch an der Matrix koordinierten Co(II)-Ions hinweist. Letzteres ist aufgrund der gegenüber H_2O deutlich geringeren Mobilität des dmgH_2 auch gut vorstellbar. Demgegenüber sollten die Wassermoleküle sehr schnell die schwächere Hydroxylgruppe substituieren können. Dies steht

in Übereinstimmung mit Abb. 6.4b, aus der ersichtlich ist, daß $\text{Co}(\text{O}_Z)_3 \text{ OH}$ unmittelbar in $\text{Co}(\text{O}_Z)_3 \text{ H}_2\text{O}$ übergeht.

Aus Abb. 6.4b und Abb. 6.2 (Spektr.d) wurde deutlich, daß sich die charakteristische Bande des Cobaloxim (II) bei ca. 435 nm mit zunehmender Wasseradsorption bathochrom verschiebt (in Spektr. d, Abb. 6.2: 432 bzw. 456 nm), d.h. die Bandenlage des immobilisierten Chelaten nähert sich jener von $\text{Co}(\text{dmgH})_2$ in wäßriger Lösung an. Dort sollte das Koordinationsgleichgewicht der Chelatkomplexe deutlich zum Diaquokomplex verschoben sein. Man kann also folgern, daß im Porensystem des Zeolithen die analoge Koordination des Chelaten mit zunehmender Wasserkonzentration angestrebt wird. Der Unterschied in den Bandenlagen kann darauf zurückgeführt werden, daß entweder der Cobaloxim (II) Komplex auch bei sehr hohen Wasserkonzentrationen ein von $\text{Co}(\text{dmgH})_2$ in wäßriger Lösung geringfügig abweichendes Ligandenfeld erfährt oder aber durch die Überlagerung seiner Banden mit der Flanke aus dem UV eine hypsochrome Bandenverschiebung nur vorgetäuscht wird.

Im Zusammenhang mit der Hydratisierung der Probe $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2) sind die in Abb. 6.8 dargestellten Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (Inter. Sci. Instr. Co) aufschlußreich.⁺⁾ Sie zeigen tiefe Spalte entlang der 1.1.1 Ebene der Kristalle.

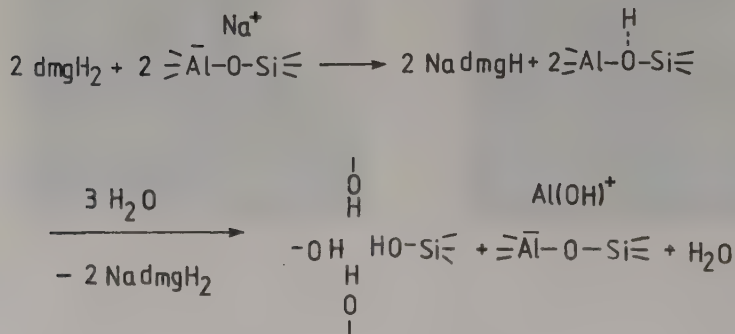
+) Anmerkung: Die Photos wurden von Frau Dipl. Phys. R. Nowak, Universität Bremen, aufgenommen.



Abb. 6.8 Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von ein und demselben Bildausschnitt
Probe: $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2 , H_2O , O_2)

Die tiefen Spalte konnten erst nach Adsorption von Wasser durch $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2) beobachtet werden. Die Schwächung der Gitterstabilität läßt sich über eine Dealuminierung durch adsorbiertes dmgH_2 erklären (26). Kerr hat in (190) die Dealuminierung von Y-Zeolithen mit dem Chelatbildner H_4EDTA beschrieben. Man kann sich dann entsprechend dem von Kerr (190) vorgeschlagenen Mechanismus vorstellen, daß die Natriumionen von dmgH_2 zum Natriumsalz komplexiert werden und die notwendige Ladungskompensation am Gitter über die freigewordenen Protonen erfolgt. Das Gitter wird also lokal in die H-Form überführt. Die adsorbierten Wassermoleküle hydrolysieren das Aluminium und lösen es als $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ aus dem Gitter heraus,

sodaß Fehlstellen entstehen, die das Gitter schwächen.
Man kann das folgende Reaktionsschema postulieren:



Aus dem vorstehenden Reaktionsschema läßt sich die Schwächung der Gitterstabilität des Faujasiten durch dmgH_2 erklären. Hieraus folgt allerdings nicht notwendig die Bildung der tiefen und sehr regelmäßig angeordneten Spalte in den Kristallen. Möglicherweise kann dies durch die mit der Hydratisierung einhergehende Bildung von Cobaloxim (II) Komplexen erklärt werden. Man könnte sich etwa vorstellen, daß bei der Chelatbildung aus sterischen Gründen die intrakristallinen Spannungen zunehmen, denen das Gitter entlang ausgezeichneter Ebenen durch Spaltbildung ausweicht. Da die 1.1.1 Fläche durch die Supercages verläuft, wäre dies ein indirekter Beleg dafür, daß die Chelate im großen Hohlraum lokalisiert sind.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß die Spaltbildung entlang kristalliner Achsen erklärlicherweise mit keinem bedeutenden Rückgang der Probenkristallinität verbunden sein sollte. Letzteres wurde mit dem Debeye-Scherrer Verfahren auch bestätigt (26).

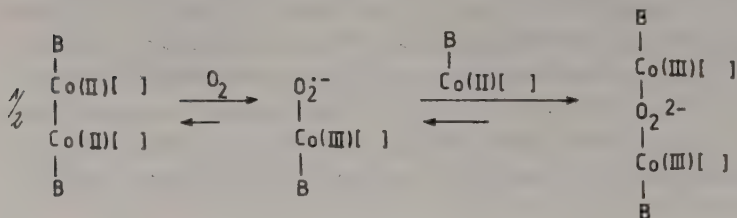
c) Adsorption von Sauerstoff

Die Adsorption von Sauerstoff durch $\text{Co}_{7,2}\text{NaX}$ (380°C , $\text{dmgH}_2, \text{H}_2\text{O}$) führt erwartungsgemäß zu einer Abnahme an Cobaloxim (II) Komplexen (vgl. Abb. 6.5a). Während die Bande des Cobaloxim (II) bei ca. 433 nm sich verringert, kann eine geringfügige Intensitätszunahme im Bereich von 500 - 700 nm beobachtet werden, die auf eine zusätzliche Absorption im sichtbaren Spektralbereich hinweist. Außerdem können der Kurvenschar gesichert zwei isosbestische Punkte (420, 476 nm) entnommen werden, die im allgemeinen erhalten werden, wenn nur ein Reaktionsgleichgewicht vorliegt.

Aus der Lösungsschemie des Cobaloxim (II) ist nun bekannt, daß der Komplex in Gegenwart von Wasser und Sauerstoff zum dreiwertigen Hydroxo-aquocobaloxim (III) oxidiert wird (31). Das entsprechende Spektrum ist in Abb. 6.1 (Spektr. a) dargestellt und zeigt im sichtbaren Spektralbereich einen strukturlosen Verlauf. Die Entstehung des Hydroxo-aquocobaloxim (III) kann über einen diamagnetischen zweikernigen Sauerstoffkomplex (Peroxokomplex) nach der folgenden Gleichung



formuliert werden. Die Bildung des einkernigen Superoxo-Komplexes von Cobaloxim (II) in wäßriger Lösung $\text{-H}_2\text{O Co(dmgH)}_2\cdot\text{O}_2^{\cdot-}$ ist nicht möglich, was unter anderem mit der ausgeprägten Dimerisierungstendenz dieses Sauerstoffkomplexes erklärbar ist. Der Superoxo Komplex konnte von Schrauzer et al (32) nur in wasserfreien organischen Lösungsmitteln bei Zusatz verschiedener Basen (B) nachgewiesen werden. Allerdings ist unter diesen Bedingungen zunächst die Bildung eines diamagnetischen, zweikernigen Sauerstoffkomplexes favorisiert:



Co(III)[] : Cobaloxim (II)

Dieses über Sauerstoff verbrückte dimere Cobaloxim (III) zersetzt sich mit der Zeit über die Zwischenstufe eines paramagnetischen zweikernigen Superoxo Radikalkations in den einkernigen Superoxo Komplex.

Vor dem Hintergrund dieser Ausführungen ist es naheliegend, das Sauerstoffaddukt in der Probe $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2 , H_2O , O_2) als Hydroxo-aquocobaloxim (III) zu identifizieren. Diese Über-

legung ist allerdings nur schwer mit den registrierten isosbestischen Punkten vereinbar. Die Bildung des Hydroxo-aquocobaloxim (III) erfolgt entsprechend des Reaktionsschemas (S.205) über eine Folgereaktion, an der mindestens zwei Gleichgewichte beteiligt sind. Hierfür werden nun im allgemeinen keine isosbestischen Punkte beobachtet und es ist sehr unwahrscheinlich, daß mehr als zwei Verbindungen bei derselben Wellenlänge identische Extinktionskoeffizienten besitzen (191).

Man könnte jedoch unter anderem annehmen, daß in der Zeolithmatrix die Reaktion mit Sauerstoff nur bis zum über Sauerstoff verbrückten Bis(Cobaloxim (III)) läuft. Nach den Ergebnissen Schrauzers zeigt der verbrückte Sauerstoffkomplex (s.o.) je nach axialer Base im Bereich von 400 - 800 nm Banden sehr hoher Intensität (charge-transfer Übergänge). Deren Lage verschiebt sich bathochrom mit zunehmenden Donoreigenschaften der axialen Base (32).

Ein derartiger verbrückter Sauerstoffkomplex ist in der Zeolithmatrix vermutlich axial mit Wasser bzw. Gerüstsauerstoff koordiniert. Es wäre nun denkbar, daß diese Liganden mit schwachen Donoreigenschaften im Gegensatz zu den organischen Basen Schrauzers im sichtbaren Spektralbereich ein Spektrum mit einer Absorption von nur geringer Intensität erzeugen (vgl. Abb. 6.5 a), da die charakteristischen charge-transfer Übergänge im hochenergetischen Spektralbereich absorbieren.

Bei den bisherigen Überlegungen wurde immer davon ausgegangen, daß in einem großen Faujasithohlraum zwei Cobaloxim (II)-Komplexe vorliegen, die dann über Sauerstoff verbrückt werden. Bei einem derartigen Sauerstoffaddukt sollte das Sauerstoff-

molekül einen intermolekularen Chelatabstand von ca. $4.2\text{\AA}$ erzwingen. Dieser Wert wurde aus analog verbrückten Sauerstoffkomplexen (192) abgeleitet. Ein über Sauerstoff verbrücktes Bis(Cobaloxim(III)) ist dann aus sterischen Gründen nur bei Nichtberücksichtigung von van der Waals Radien als vollständige molekulare Einheit in einem großen Hohlraum vorstellbar. Auf die hiermit verbundene Problematik wurde schon bei der Diskussion des Spektrums von $\text{Ni}_{6.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2 , H_2O) eingegangen. Ferner wurde darauf hingewiesen, daß die grüne Absorptionsbande bei den Zeolithspektren möglicherweise auch auf die axiale Wechselwirkung monomerer $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ -Chelate mit Natriumionen zurückgeführt werden kann (vgl. Kap. 5.3.3.5). Schließlich konnten Schoonheydt et al (24) am Beispiel des relav zum Cobaloxim (II) kleineren Bis(Äthylendiamin) $\text{Co}(\text{II})$ zeigen, daß die Dimerbildung bei geringen Austauschgraden -kleiner 18% (d.h. $n < 8$)-weniger wahrscheinlich ist als bei höheren. Aufgrund des hier gewählten Austauschgrades sollten zusammenfassend dimere über Sauerstoff verbrückte Bis(Cobaloxim (III))-Komplexe somit zwar möglich, aber nicht sehr wahrscheinlich sein.

Nimmt man also an, daß die Cobaloxim (II) Moleküle in der Faujasitmatrix wesentlich als Monomere im großen Hohlraum lokalisiert sind, so ist bei der Sauerstoffadsorption die Bildung einkerniger Superoxo Komplexe naheliegend, da die Dimerisierung stark behindert ist. Die besonderen Reaktionsbedingungen der Faujasitmatrix wirken sich somit ähnlich aus wie das Corrinsystem des Vitamin B_{12} , das dessen Dimerisierung sterisch verhindert (32).

Die isosbestischen Punkte lassen sich dann zwanglos erklären, da für die Bildung des Superoxo Komplexes nur ein Reaktionsgleichgewicht erforderlich ist. Die geringfügige Intensitäts-

zunahme im Bereich von 500 - 700 nm läßt sich ebenfalls mit einem derartigen Komplex vereinbaren. Schrauzer et al (32) haben die Zersetzung des über Sauerstoff verbrückten Bis(Co-baloxim (III)) mit der Elektronenanregungsspektroskopie untersucht. Jene Reaktionsstufe, die den einkernigen Superoxo-Komplex enthält, zeigt ähnlich zur Zeolithprobe eine aus dem UV in den sichtbaren Bereich hineinragende Flanke mit einer ausgeprägten Schulter bei 500- 700 nm. Deren Intensität ist allerdings höher als in der Zeolithprobe, was möglicherweise auf die von Schrauzer verwendete axiale Base (z.B. Pyridin) zurückführbar ist.

Aufgrund der bisherigen Ausführungen besteht also eine gewisse, wenn auch nicht zwingende Evidenz dafür, daß in Probe C $\text{-Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2 , H_2O , O_2)- ein einkerniger Superoxo Komplex vorliegt und die erhaltene Spektrenschär hierauf zurückführbar ist.

Man mag von der bisherigen Kenntnis derartiger Sauerstoffaddukte (193) einwenden, daß für die Bildung von Superoxo Komplexen eine axiale Base mit starken Donoreigenschaften erforderlich ist und diese in Probe C nicht vorliegt.

Es sei deshalb auf die Ergebnisse von Schoonheydt et al (24) bzw. Lunsford et al. (23) an immobilisierten Komplexen des Bis(Äthylendiamin) Co(II) verwiesen. Beide konnten einen einkernigen Superoxo Komplex mit EPR spektroskopieren, obwohl keine Base vor der Sauerstoffadsorption der Zeolithprobe beigegeben wurde. Schoonheydt et al (24) vermuten, daß der Chelat durch einen dritten Äthylendiaminliganden axial gestört wird. Sie können hierfür jedoch keine spektroskopische Evidenz erbringen; zudem wurde die Probe vor der Sauerstoffadsorption ausgiebig evakuiert, um überschüssige Äthylendiaminmoleküle zu desorbieren.

Schließlich konnten Winscom et al (181) an einer vergleichbar präparierten Probe C $-\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2 , H_2O , O_2)-EPR-Signale registrieren, die typisch sind für einen einkernigen Superoxo Komplex. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 6.3 vorgestellt.

6.2.4 Charakterisierung des immobilisierten Cobaloxim (II)

Die spektroskopischen Ergebnisse zu den Proben A- $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2)- und B- $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2 , H_2O)- deuten auf die Bildung von Cobaloxim (II) -Komplexen hin, wobei insbesondere bei Probe A die energetische Lage der breiten Bande bei ca. 435 nm mit einem abweichenden Ligandenfeld relativ zum zweifach axial koordinierten Diaquocobaloxim (II) interpretiert werden kann.

Ein mit den energetischen Lagen der Banden des Cobaloxim (II) sowie deren Intensitäten kompatibles Energiediagramm haben De Alti et al (194) für axial nicht gestörte, planare Bis-(dimethylglyoximato)-Komplexe entwickelt -vgl. Abb. 1a in (195)- Das energetisch höchste d-Orbital ist entsprechend ihrem Diagramm d_{xy} , wenn die z-Achse senkrecht zur Molekülebene orientiert ist und die x- bzw. y-Achse auf den Halbierenden der N-Co-N-Winkel der Wasserstoff enthaltenden bzw. nicht enthaltenden Ringe liegen. Der zu d_{xy} nächst höhere Zustand ist ein Ligand-MO ($3b_{1u}$) mit signifikantem P_z Metallanteil. Die Orbitale mit d-Anteil sind relativ hierzu um ca. 20000 cm^{-1} energetisch abgesenkt mit einer geringen energetischen Breite (ca. 10000 cm^{-1}). Das zugrundeliegende semiempirische Verfahren erlaubt nicht eine gesicherte Abfolge der d-Orbitale anzugeben und das höchst besetzte MO ist somit nicht ableitbar.

Gleichwohl läßt sich eine grobe Zuordnung der Banden treffen. Danach sollte aufgrund ihrer hohen Intensität die Absorption bei ca. 460 nm im Diaquocobaloxim (II) einem paritätserlaubtem Übergang nach $3b_{1u}$ unter anderem von den MOs mit d-Charakter entsprechen. Die im Vergleich zum $Ni(dmgH)_2$ höhere Intensität dieser Bande wird damit begründet, daß low-spin Co(II)-Komplexe ein halbbesetztes d-Orbital aufweisen, in welches der Ligand Elektronen transferieren kann (184). Die höherenergetischen Banden sind ebenfalls paritätserlaubte Übergänge (z.T. inner-ligand).

Dagegen können die Banden im nahen IR-1051,1231 nm- des Diaquocobaloxim (II) hinsichtlich ihrer energetischen Lage und Intensität spinerlaubten, paritätsverbotenen d-d Übergängen zugeordnet werden.

Die Lage der Bande im sichtbaren Bereich des Cobaloxim (II) zeigt eine deutliche Lösungsmittelabhängigkeit. So kann für das Dublett (438, 461 nm) des Diaquokomplexes ein bathochromer Shift beim Übergang von Methanol - 447, 470 nm (195) nach Chloroform (477 nm)^{+) (194)} beobachtet werden. Man kann aufgrund der Bandenlagen den Trend extrapolieren, daß mit zunehmenden Donoreigenschaften der axialen Liganden eine hypsochrome Verschiebung des Dubletts verbunden ist. Die registrierte hypsochrome Verschiebung des immobilisierten Cobaloxim (II) relativ zum Spektrum des Diaquocobaloxim (II)- bei Probe A ca. 803 cm^{-1} - ließe sich dann so erklären, daß die immobilisierten Cobaloxim (II) Moleküle ein relativ zu Wassermolekülen stärkeres axiales Feld spüren.

Daneben ist auch denkbar, daß ein stärkeres in-plane Feld ebenfalls zu einer hypsochromen Verschiebung des Dubletts führt. In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß das Spektrum der

+) Anmerkung: De Alti et al (194) geben nur eine Bande an; hier wird angenommen, daß es sich um das Maximum des Dubletts handelt.

immobilisierten $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ Moleküle mit einem relativ zum Lösungsspektrum des Chelaten in CHCl_3 stärkeren in-plane Feld erklärt werden kann.^{+))}

Um diese beiden Möglichkeiten mit der Elektronenanregungsspektroskopie zu unterscheiden, wäre es sinnvoll, die d-d Banden im nahen IR zu registrieren, da diese besonders empfindlich auf axiale Störungen reagieren. Dies hätte vorzugsweise bei tiefen Temperaturen zu geschehen, da aufgrund der energetisch nahe beieinanderliegenden Übergänge ihre Auflösung durch starke Bandenverbreiterung bei Raumtemperatur gering ist. Darüberhinaus erlaubt die EPR-Spektroskopie eine detaillierte Charakterisierung der immobilisierten Moleküle des Cobaloxim (II). Diese Ergebnisse werden im nächsten Kapitel dargestellt.

+) Anmerkung: Alkylcobaloxime (III)- gebildet aus Carbanionen- mit einer axialen Base (z.B. H_2O) zeigen nach Schrauzer et al (196) ebenfalls einen Übergang bei 20 - 25 kK hoher Intensität ($\epsilon = 10^3 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bei beobachtbarer Doppelstruktur. Dabei wird dieser Übergang energiereicher mit zunehmendem σ -Donor, π -Akzeptor-Charakter der axialen Base. In-plane Liganden mit stärkeren Donoreigenschaften (z.B. Übergang von Diphenylglyoxim nach Dimethylglyoxim) bewirken ebenfalls einen hypsochromen Shift des Übergangs.

6.3 Charakterisierung der immobilisierten Cobaloxim-Komplexe mit der EPR-Spektroskopie

6.3.1 Ergebnisse der EPR-Spektroskopie

Für die EPR-Spektroskopie wurden mikrokristalline Faujasitproben ($\emptyset$: ca. 0.007 mm) verwendet, die entsprechend Kap. 5.3.1 präpariert waren. Jede Probe wurde in ein Suprasilröhrchen unter inerten Bedingungen gefüllt und bei 10^{-3} mbar abgeschmolzen.

Die X-Band EPR-Messungen wurden mit einem Bruker ER 200 D Spektrometer durchgeführt. Die Feldmodulation betrug 100 kHz mit einer Modulationstiefe von normalerweise 5 G_{pp} . Alle Spektren wurden bei 120 K registriert.

1) Modellkomplexe

Für die Charakterisierung von in der Faujasitmatrix immobilisierten Komplexen des $\text{Co}(\text{dmgH})_2$ erschien es sinnvoll, ihre EPR-Spektren mit jenen von Cobaloxim (II) in verschiedenen, definierten Umgebungen in Beziehung zu setzen. Als derartige Modellkomplexe wurden Co(II)(dmgH)_2 verdünnt als cokrystallisiertes Pulver mit dem diamagnetischen Wirt Ni(dmgH)_2 sowie Co(dmgH)_2 in einer gefrorenen wäßrigen Lösung angesehen. Diese Wahl begründet sich aus der Tatsache, daß alle in der Zeolithmatrix immobilisierten Kobalt (II)-Komplexe als quadratisch planare Co(dmgH)_2 -Moleküle vorliegen bei im wesentlichen unterschiedlicher axialer Koordination.

Im Falle der gefrorenen Wasserlösung wird nun angenommen, daß die überwiegende Zahl der Chelatkomplexe zweifach axial mit je einem Wassermolekül koordiniert sind. Sowohl die hohe Konzentration an Lösungsmolekülen (ca. $55 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$) bzw. der geringe Anteil von Chelaten (ca. $10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$) als auch die gewählte Meßtemperatur (120 K) lassen diese Annahme sinnvoll erscheinen. Demgegenüber sollten niedrigere Koordinationszahlen des $\text{Co}(\text{dmgH})_2$, die entsprechend dem Koordinationsgleichgewicht des Chelaten in wäßriger Lösung nach Schrauzer et al (31) möglich sind, ebenso vernachlässigbar gering sein wie die Existenz von dimeren Komplexen des Typs $(\text{Co}(\text{dmgH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})_2$. Ein analog sechsfach koordinierter Komplex wurde für das $\text{Co}(\text{II})$ bis (acetylacetonat) - $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - berichtet, wobei mit Röntgenbeugung eine $\text{Co} \dots \text{H}_2\text{O}$ -Distanz von $2.2 \text{ \AA}$ nachgewiesen wurde (197).

Nimmt man für das zweite Modellsystem an, daß jedes Molekül des in sehr geringer Konzentration vorliegenden $\text{Co}(\text{dmgH})_2$ während der Kristallisation einen Nickelchelaten isomorph substituiert, so sollte die Kristallstruktur des $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ -Pulvers sich nicht wesentlich ändern. Dann kann entsprechend Godycki et al (13) davon ausgegangen werden, daß jedes Kobalt (II) zweifach je eine Ladung mit positivem Charakter in einem Abstand von ca. $3.25 \text{ \AA}$ durch die Nickelzentren erfährt (vgl. Kap.5.2). Demgegenüber sind bei der gefrorenen wäßrigen Lösung von $\text{Co}(\text{dmgH})_2$ die axialen Koordinationsplätze von Liganden mit negativen Ladungseigenschaften in einem Abstand von ca. $2.2 \text{ \AA}$ besetzt. Das effektive axiale Feld auf ein Kobalt (II) ist demzufolge im Falle des cokrystallisierten Pulvers von umgekehrter Polarität und sollte geringer sein aufgrund des relativ größeren axialen Ligandenabstandes sowie einer gewissen Delo-

kalisierung der Ladung der Nickelzentren über die in-plane koordinierenden Chelatliganden.

Die EPR-Spektren für beide Modellsysteme sind in Abb. 6.9 wiedergegeben. Die charakteristischen g- und ^{59}Co -Hyperfeinkopplungswerte A können aus Tabelle 6.2 entnommen werden. Sie wurden erhalten durch Anpassen der experimentellen Spektren mit einer Computer-Simulation. Die Werte sind charakteristisch für Kobalt (II) mit Dublett ($S = 1/2$) Grundzustand. Darüberhinaus kann gezeigt werden (181), daß sie für beide Modellsysteme mit einem Grundzustand von überwiegend d_{z^2} -Charakter (z=out-of-plane Achse) konsistent sind. Die beiden Tensoren (g bzw. A) des $\text{Co}(\text{dmgH})_2$ in wäßriger Lösung besitzen aufgrund der axialen Störung erwartungsgemäß einen größeren zylindrischen Anteil relativ zu jenen von $\text{Co}(\text{dmgH})_2$ in $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$. Zudem ist bei dem sechsfach koordinierten Modellsystem die Hyperfeinstruktur aufgrund der großen Linienbreite sowie der relativ geringen ^{59}Co -Hyperfeinkopplungswerte entlang der in-plane koordinierenden Achsen (x, y) wenig ausgeprägt.

ii) Zeolithproben

a) $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2)

Das Spektrum (hier nicht abgebildet) für die Probe $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C) ist charakterisiert durch ein sehr breites asymmetrisches Signal (Schwerpunkt ca. 0.15 T, Breite ca. 0.25 T^+). Es läßt sich auf high-spin ($S = 3/2$) $\text{Co}(\text{II})$ -Ionen zurückführen, was in Übereinstimmung mit Mikheikin et al (198) konsistent ist mit Kobaltionen in einem quasi tetraedischen Ligandenfeld.⁺⁺)

+) Anmerkung: T = Tesla
1T = 10^4 Gauss

++) Anmerkung: Die Proben NaX (380°C), NaX (380°C , dmgH_2) und NaX (380°C , dmgH_2 , O_2) zeigen kein EPR-Signal im Bereich von $0.2 \approx 0.4 \text{ T}$ zwischen 100 - 300 K.

In der Probe $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2) ist die Signalintensität der tetraedrisch koordinierten high-spin Co(II) -Ionen um 10 -20% reduziert. Daneben führt die Adsorption von dmgH_2 zu einem zusätzlichen Signal bei $g \sim 2$. Abb. 6.10 gibt das Spektrum in diesem Bereich wieder. Die Anisotropie des g -Tensors und die scharfen ^{59}Co -Signale stimmen überein mit einem low-spin ($S = 1/2$) Co(II) -Komplex. Diese Spezies 1 hat nach Tab. 6.2 Parameter, die zwischen dem vierfach bzw. sechsfach koordinierten Modellkomplex liegen. Entsprechend Lubitz et al (182) kann diese Spezies 1 auf ein quadratisch planares $\text{Co}(\text{dmgH})_2$ mit einer geringen Störung durch ein zusätzliches quasi sphärisches Potential der Zeolithmatrix zurückgeführt werden. Daneben ist ein zweiter low-spin Kobaltkomplex erkennbar (Spezies 2), der allerdings nur ein Zehntel der Intensität von Spezies 1 aufweist. Dieser Komplex wird im folgenden Abschnitt noch diskutiert.

b) $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2 , H_2O)

Nach Adsorption von Wasser durch die vorherige Probe $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2) kann das in Abb. 6.10 dargestellte Spektrum erhalten werden. Während die Signalintensität der tetraedrisch koordinierten high-spin Co(II) -Ionen nahezu vollständig verschwunden ist, hat sich jene bei $g \sim 2$ deutlich erhöht. Hier ist neben der bereits in der vorherigen Probe beobachteten Spezies 2 eine zusätzliche (Spezies 3) nachweisbar. Die Parameter von Spezies 3 sind sehr ähnlich jenen des sechsfach koordinierten Modellkomplexes, d.h. die g -Werte sind eher isotrop bei verringerten Werten für den ^{59}Co A-Tensor. Somit kann angenommen werden, daß es sich hierbei um den Komplex $\text{Co}(\text{dmgH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ handelt. Demgegenüber ist Spezies 2 vergleichbar mit dem vierfach koordinierten Modellsystem. Eine genauere

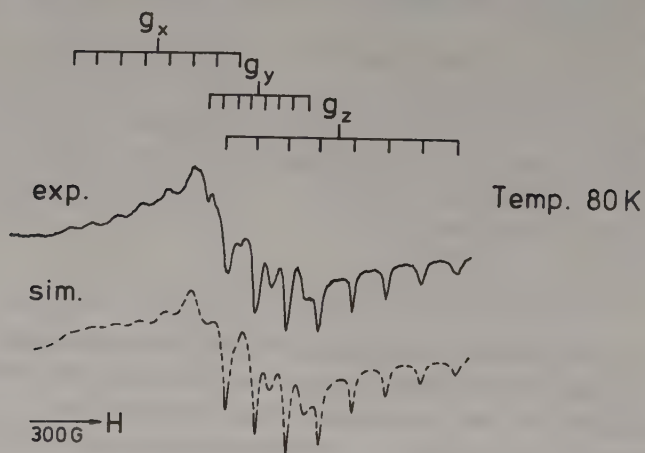
Analyse (182) der relativ Zu Spezie 1 stärker anisotropen g-Werte weist darauf hin, daß Spezie 2 geringfügig in-plane gestört ist.

Eine Serie von EPR-Spektren an ein und derselben Zeolithprobe nach successiver Adsorption von Wasser zeigte, daß der vierfach koordinierte (Spezie 2) in den sechsfach koordinierten Komplex (Spezie 3) überführbar ist, ohne daß eine Zwischenstufe mit fünffacher Koordination bei der Meßtemperatur von 120 K, registriert werden konnte.

c) $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C, dmgH_2 , H_2O , O_2)

Die Adsorption von Sauerstoff durch die vorherige Probe $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C, dmgH_2 , H_2O) bewirkt eine weitere deutliche Änderung in der $g \sim 2$ -Region (Abb. 6.10 und Abb. 6.11). Während der vierfach koordinierte Komplex weiterhin mit unveränderter Intensität vorliegt, ist das charakteristische Spektrum des sechsfach koordinierten (Spezie 3) verschwunden. Stattdessen wird ein EPR-Signal beobachtet, dessen g-Werte näher bei jenen für das freie Elektron liegen mit deutlich reduzierten fast isotropen ^{59}Co -Hyperfeinkopplungswerten. Die Parameter für diese Spezie 4 sind typisch für einen Superoxo Kobaltkomplex (199). In diesem Zusammenhang ergaben sich keine experimentellen Hinweise für eine direkte Bildung des Sauerstoffaddukts aus dem vierfach koordinierten $\text{Co}(\text{dmgH})_2$ -Komplex (Spezie 2). Ferner konnte gezeigt werden, daß der Sauerstoffkomplex (Spezie 4) relativ stabil ist, d.h. der Sauerstoff war nicht abpumpbar.

(i) $\text{Co(II)(dmg H)}_2 / \text{Ni(II)(dmg H)}_2$, kokristallisiertes Pulver



(ii) $\text{Co(II)(dmg H)}_2 / \text{H}_2\text{O}$, gefrorene Lösung

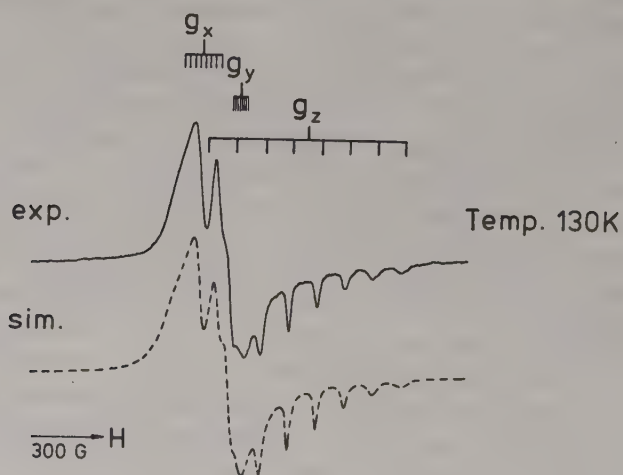


Abb. 6.9 EPR-Spektren der Modellkomplexe

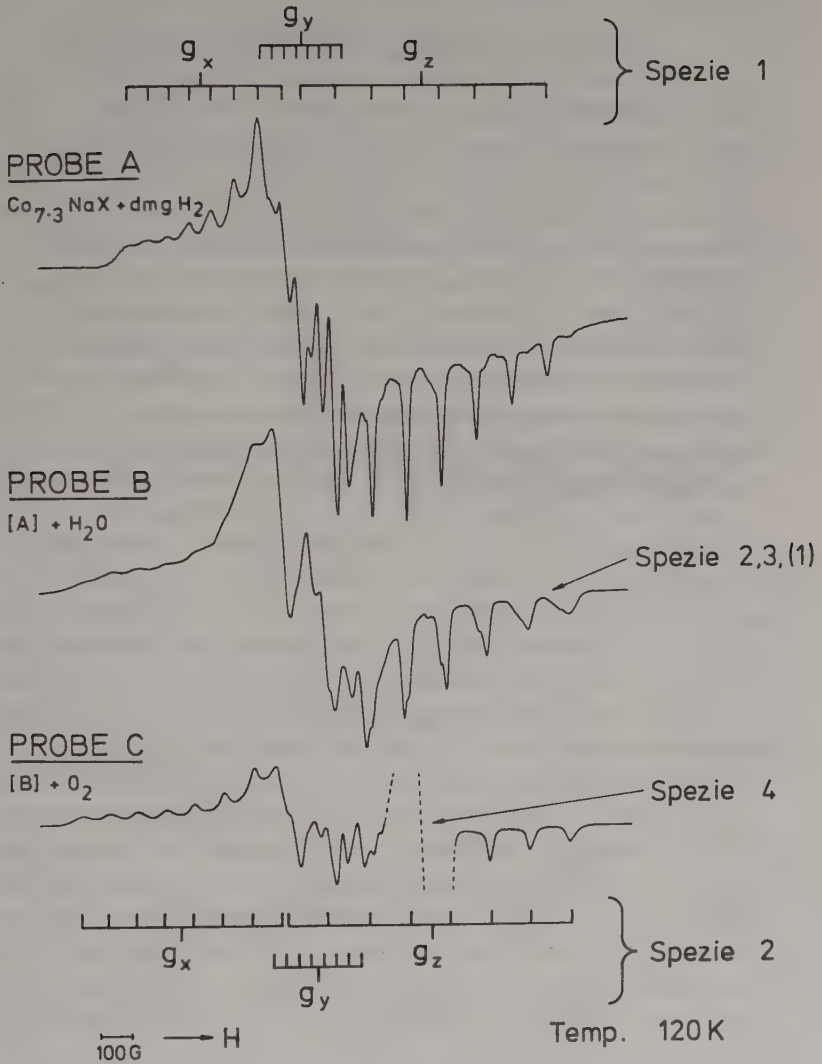


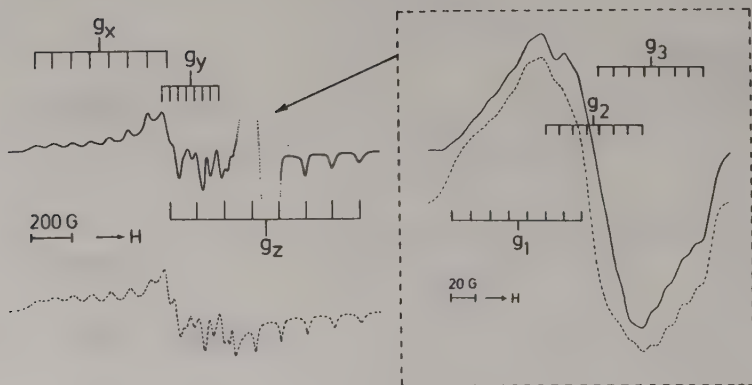
Abb. 6.10 EPR-Spektren der Faujasitproben

Tab. 6.2 Experimentelle Werte für die g- und ^{59}Co -
Hyperfeintensoren der Modellverbindungen und
Zeolithspezies

	$\text{Co}(\text{dmgH})_2$ in $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$	$\text{Co}(\text{dmgH})_2$ in H_2O	Spezie 1 Probe A,B	Spezie 2 Probe B,C	Spezie 3 Probe B	Spezie 4 Probe C
g_x	2.595	2.310	2.543	2.605	2.312	$(g_1)2.052$
g_y	2.245	2.194	2.262	2.196	2.190	$(g_2)2.015$
g_z	1.995	2.009	2.003	1.980	2.009	$(g_3)1.986$
A_x (MHz)	370	70	252	336	126	$(A_1) 43$
A_y (")	185	20	114	132	27	$(A_2) 33$
A_z (")	378	328	315	348	338	$(A_3) 36$

Der Fehler für die g- bzw. A-Werte ist ± 0.001 und ± 3 MHz.

Mit Ausnahme von Spezie 4 sind alle Spezies konsistent mit
einem $(d_{z^2})^1$ Grundzustand und einem positiven Vorzeichen für
die Hyperfeinkopplungswerte.



Spezie 2

Spezie 4

Abb. 6.11 Probe C mit dem Superoxo Komplex (Spezie 4)

6.3.2 Vergleich der mit EPR und Elektronenanregungsspektroskopie erhaltenen Ergebnisse

Die Verringerung des Anteils tetraedrisch mit der Zeolithmatrix koordinierter Co(II)-Ionen in $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2) um 10 - 20 % erfolgt entsprechend den EPR-Ergebnissen zugunsten von vierfach koordinierten Cobaloxim (II)-Komplexen (Spezie 1, 2). Diese Abnahme stimmt gut überein mit dem Ergebnis der Elektronenanregungsspektroskopie, wonach mindestens 28 % der tetraedrisch mit der Faujasitmatrix koordinierten Kobaltionen an der Reaktion mit dmgH_2 beteiligt sind. Allerdings wird aus dem Verlauf der Absorptionsspektren deutlich, daß nicht ausschließlich die Bildung von Cobaloxim (II)-Komplexen erfolgt. Neben dem ursprünglich tetraedrisch koordinierten Kobaltkomplex kann ein zusätzlicher Komplex nachgewiesen werden, bei dem dmgH_2 als vierter Ligand wirksam ist. Mit der EPR-Spektroskopie kann diese zweite tetraedrische Kobaltspezies nur schwer von der ersten differenziert werden, da beide als high-spin Komplexe ein breites, wenig spezifisches Signal zeigen sollten. Somit lassen sich beide spektroskopische Methoden bei Berücksichtigung der zusätzlichen tetraedrischen Kobaltspezies hinsichtlich der Quantität von tetragonalen Cobaloxim (II)-Komplexen gut korrelieren. Dies gilt auch für deren Charakterisierung. Mit der empfindlichen EPR-Spektroskopie können zwei vierfach koordinierte Cobaloxime (II) (Spezie 1, 2) identifiziert werden. Beide sind gemäß einer Analyse der g- und ^{59}Co A-Tensoren in-plane (Spezie 2) bzw. durch ein quasi sphärisches zusätzliches Feld von der Zeolithmatrix gestört (Spezie 1). Die Ergebnisse der Elektronenanregungsspektroskopie lassen sich ebenfalls mit einem vierfach koordinierten, in-plane gestörten Cobaloxim (II) vereinbaren. Allerdings kann auf-

grund des eingeschränkten Meßbereiches (bis 800 nm) nicht ausgeschlossen werden, daß ein zweifach axial koordinierter Chelat vorliegt, wobei das Dipolmoment der axialen Liganden größer sein sollte als jenes von Wassermolekülen.

Die Adsorption von Wasser aus der Gasphase bewirkt gemäß beider spektroskopischer Methoden eine Verringerung tetraedisch koordinierter Kobaltspezies zugunsten weiterer Cobaloxim (II)-Komplexe. Deren axiales Koordinationsgleichgewicht wird mit zunehmender Wasseradsorption zum sechsfach koordinierten Komplex $\text{Co}(\text{dmgH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verschoben. Mit der Elektronenanregungsspektroskopie läßt sich dabei nicht eindeutig nachweisen, inwieweit eine Zwischenstufe mit fünffacher Koordination bei Raumtemperatur existiert. Letztere kann allerdings gemäß EPR bei 120 K ausgeschlossen werden (182).

Entsprechend den Ergebnissen der EPR-Spektroskopie reagiert nur eine Cobaloxim (II)-Spezie (Spezie 3) zu einem Sauerstoffaddukt. Dies steht in Übereinstimmung mit der Elektronenanregungsspektroskopie. Hier deuten die registrierten isosbestischen Punkte darauf hin, daß nur ein Reaktionsgleichgewicht vorliegt. Die Spektren lassen sich nicht eindeutig auf einen mononuklearen Superoxo Komplex zurückführen. Derartige Sauerstoffaddukte können in einer wäßrigen Lösung von $\text{Co}(\text{dmgH})_2$ nicht beobachtet werden, sodaß auch keine Spektren zum Vergleich vorliegen. Sie sind jedoch im Porensystem der Faujasitmatrix denkbar, da aufgrund der Abmessungen des großen Hohlraumes sowie der gewählten Reaktionsbedingungen die Dimerisierung zu einem über Sauerstoff verbrückten Bis(Cobaloxim (III)) sehr unwahrscheinlich ist.

Hingegen sind die EPR-Signale von $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (380°C , dmgH_2 , H_2O , O_2) typisch für einen Superoxo-Komplex. Lubitz et al (182) können zeigen, daß die Bildung eines derartigen Sauerstoffaddukts aus $\text{Co}(\text{dmgH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ energetisch möglich sein sollte. Während nun in wäßriger Lösung die Reaktion zum diamagnetischen Hydroxo-aquocobaloxim (III) bevorzugt ist (31), erfolgt demnach unter den Bedingungen der Zeolithmatrix die zumindest partielle Bildung eines Sauerstoffkomplexes mit EPR-Parametern, die typisch sind für $\text{Co(III)}(\text{dmgH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{O}_2^-$. Mit beiden spektroskopischen Methoden kann nachgewiesen werden, daß dieser Komplex relativ stabil ist.

7. Immobilisierung von Kobaltphthalocyanin in der Faujasitmatrix

7.1 Einleitung

Mit der Immobilisierung von Phtalocyaninen in einer Faujasitmatrix eröffnen sich vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, wobei für katalytische Untersuchungen die hohe thermische Stabilität dieser Chelate besonders interessant ist.

Zhakarov et al (22) präparierten Phtalocyanine (Pc) über die Adsorption von Phtalonitril durch dehydratisierte MeY-Zeolithe (Me:Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}). Dabei wird ein nicht sehr aussagefähiges Reflexionsspektrum der CoY-Probe von den Autoren gleichwohl als Beweis für die Immobilisierung des Kobaltphthalocyanins (CoPc) in der Faujasitmatrix gewertet.

Meyer et al (25) adsorbierten demgegenüber Dicyanobenzol (Dcb) in partiell dehydratisierte MeNaX-Zeolithe (Me:Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) wobei sie als notwendigen Reduktionsschritt für die Phtalocyaninbildung die Zersetzung von Wasser postulieren. Aus ihren naßchemischen Experimenten und BET-Messungen an extrahierten Proben ergibt sich einige Evidenz für die Bildung metallhaltiger Phtalocyanine in X-Faujasiten. Im Unterschied zu Zhakarov et al (22) war die Immobilisierung von Kobaltphthalocyanin in Y-Faujasiten jedoch nicht möglich.

Da bisher nur eine vorläufige spektroskopische Charakterisierung von derartig mit Dicyanobenzol präparierten Faujasitproben vorliegt (26), werden Transmissionsspektren an Co NaX Einkristallen registriert, um bisherige Aussagen zur Komplexlokalisierung zu vertiefen. Bei der Auswertung der Elektronenanregungsspektren ist insbesondere der Einfluß der Matrix auf das immobilisierte Chelatmolekül zu überprüfen,

da die Dimensionen des Komplexes (ca. $13 \times 13 \text{ \AA}$) dem Durchmesser ($\varnothing$ ca. $13 \text{ \AA}$) der großen Hohlräume des Faujasitgitters entsprechen.

7.2 Experimentelles

7.2.1 Präparation der Zeolithproben

Die Präparation der Zeolithproben erfolgte entsprechend der von Meyer et al (25) publizierten Vorschrift. Danach wurden partiell dehydratisierte $\text{Co}_{7.3} \text{NaX}$ Kristallite (14 Std. bei 250°C Normaldruck) in einem Co(II)/Dcb Verhältnis von etwa 1:4 (d.h. 220 mg hydratisierter $\text{Co}_{7.2} \text{NaX}$ auf 65 mg Dcb) in einem Bombenrohr sorgfältig vermischt. Letzteres wurde nach Anlegen eines Vakuums ($\approx 1\text{Pa}$) abgeschmolzen und nachfolgend 18 Std. bei 250°C temperiert.

Bezeichnung: Probe A

Die aus Probe A erhaltenen Kristallite wurden sodann einer Folge von Soxhletextraktionen unterzogen, um zunächst überschüssiges Dcb sowie Phtalimid zu entfernen (Aceton 16 Std.) bzw. im folgenden insbesondere auf der äußeren Faujasitoberfläche befindliches CoPc abzulösen (Pyridin). Für die Extraktion mit Pyridin wurden drei Zeiträume (24+120+24 Std.) gewählt. Nach Ablauf eines jeden zeitlichen Abschnittes wurde die vorgetrocknete Probe (65°C , 12 Std.) bei 250°C während 4 Std. temperiert, um physisorbiertes Pyridin zu desorbieren. Sodann wurde die abgekühlte Probe mehrere Tage über einer hydratisierenden Atmosphäre aufbewahrt, um unkomplexierte Ligandmoleküle bzw. Reaktionsfragmente durch die relativ klei-

neren, polaren Wassermolekel aus dem Porensystem des Zeolithen zu verdrängen. Gegen Ende der zweiten Reinigungssequenz wich die Blaufärbung des Extraktionsmittels (verursacht durch CoPc) der Farblosigkeit.

Bezeichnung: Probe B

Für die Bestimmung der Komplexlokalisation erschien es sinnvoll, CoPc auf der äußeren Faujasitoberfläche zu präparieren. Hierzu wurden hydratisierte NaX-Kristallite in einer CoPc-haltigen Pyridinlösung am Rückfluß bei Verwendung eines Flügelrührers erwärmt (110°C). Das Lösungsmittel wurde nach ca. 2 Std. mit einem Rotationsverdampfer bei 60°C abgezogen und die Kristallite anschließend ca. 12 Std. bei 250°C temperiert.⁺⁾

Bezeichnung: Probe C

7.2.2 Vorgehensweise bei der Spektroskopie

Aufgrund des hohen Extinktionskoeffizienten von CoPc (s.u.) konnten nur Kristalle (Kantenlänge 0,05 - 0,08 mm) mit einem geringen Umsetzungsgrad zwischen Co_nX und Dcb spektroskopiert werden. Die gewählten Spektralbereiche 230-380 nm. bzw. 370 - 800 nm wurden mit ca. 1000 Schritten bei 10-facher Mittelung je Schritt durchfahren.

i) Probe A und Probe C

Die hydratisierten Einkristalle aus Probe A wurden an Luft spektroskopiert. Die jeweils transparenten Zeolithe waren von türkisblauer- bzw. grüner Farbe, wobei mehrere Kristalle jeder Sorte spektroskopiert wurden, bei denen unter dem Mikros-

⁺⁾ Anmerkung: Die Zeolithproben A,B,C wurden von Dr. G. Meyer, Universität Bremen, präpariert.

kop bei 320-facher Vergrößerung keine Ablagerungen an der äußeren Kristallitoberfläche erkennbar waren. Für die Spektroskopie von Zeolithen aus Probe C wurden Kristalle gewählt, die sich bei 320-facher Mikroskopvergrößerung durch einen quasi homogenen Film von CoPc auf der äußeren Oberfläche des jeweiligen Faujasit-Einkristalls auszeichneten.

ii) Probe B

Die nach dem dritten Extraktionsvorgang erhaltene Probe B wurde zunächst bei 250°C während 12 Std. temperiert, um physisorbiertes Pyridin zu desorbieren und anschließend ca. 140 Std. in hydratisierender Atmosphäre bei RT aufbewahrt. Dabei wies der nach 48 Std. feststellbare leichte Pyridingeruch der Probe hin auf eine unvollständige Desorption des Lösungsmittels trotz der vorgeschalteten Erwärmung.

7.3 Kobaltphthalocyanin in verschiedenen Umgebungen

7.3.1 Ergebnisse der Absorptionsspektroskopie

Für die Charakterisierung von in der Faujasitmatrix immobilisierten Komplexen des CoPc erschien es sinnvoll, ihr spektrales Verhalten mit jenem von CoPc in verschiedenen Umgebungen in Beziehung zu setzen.

Hierzu wurde CoPc in Pyridin, 1-Chlornaphtalin und konzentrierter Schwefelsäure spektroskopiert.⁺⁾ Das Gasphasenspektrum von CoPc bei 559°C konnte der Arbeit von Edwards und Goutermann (200) entnommen werden.

Eine Beeinflussung des Elektronenraumes im festen CoPc läßt sich

+) Anmerkung: Die Spektren von CoPc in 1-Chlornaphtalin und konz. Schwefelsäure wurden mir von der Arbeitsgruppe Prof.D.Wöhrle, Universität Bremen, zur Verfügung gestellt. (Perkin Elmer 554).

experimentell simulieren, indem die Verbindung mechanisch erzeugten hohen äußeren Drucken ausgesetzt wird. Hierzu wurde aus der α -Modifikation des CoPc^{+) in der Diamant-Hochdruckzelle ein Film gebildet und in einem maximalen Druckbereich von 45-65 kbar spektroskopiert. Der in der Zelle auftretende Druckgradient wurde insoweit berücksichtigt, als nur kleine Probenbereiche ($\varnothing=0.07$ mm) durchstrahlt wurden. Das verwendete Diamantenpaar war vom Typ Ia, wobei die Kopffläche des kleineren Diamantstempels einen Durchmesser von 0.62 mm aufwies. Bei einer relativ zur Diamantfläche zentrischen Einstellung der Leuchtfeldblende ergibt sich dann näherungsweise vom Zentrum zum Rand der Blende hin ein Druckabfall von ca. 1% (vgl.Kap.2.4.2).}

Bei dem für die Druckuntersuchungen verwendeten CoPc konnte angenommen werden, daß es überwiegend in der α -Modifikation vorlag. Dabei wurde die Kristallstruktur nicht mittels Röntgenbeugung sondern über eine Analyse der IR-Spektren ermittelt, die je nach Modifikation der P_c charakteristische Schwingungen zeigen (201).

Diese Analyse der Kristallmodifikation des CoPc konnte zudem mit der Elektronenanregungsspektroskopie an einem CoPc-Film bestätigt werden (s.u.).

1) Spektrales Verhalten von CoPc in der Gasphase und in Lösung

Das von Edwards et al (200) bei 559°C registrierte Spektrum⁺⁺⁾ von

+) Anmerkung: Die α -Modifikation von CoPc wurde von Dr.G. Meyer, Universität Bremen, synthetisiert.

++) Anmerkung: In den Abbildungen bedeuten die Abkürzungen:

E: Extinktion

E(w.E.): Extinktion in willkürlichen Einheiten

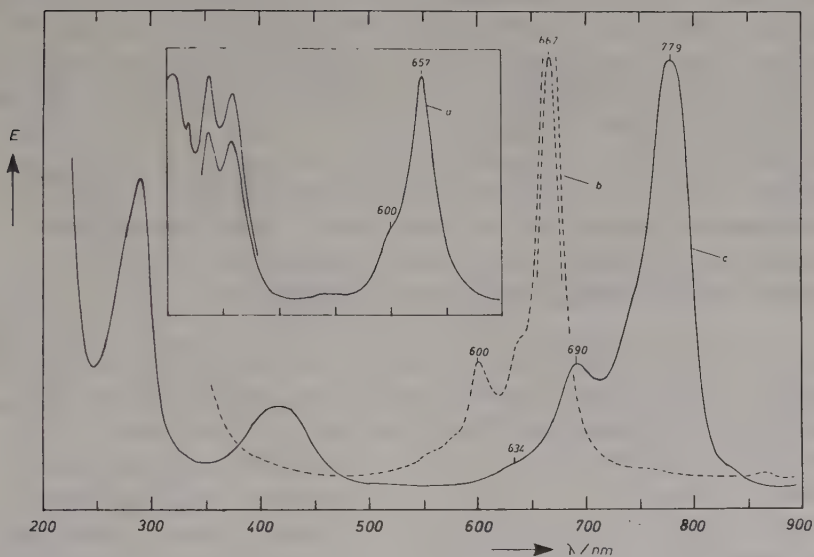
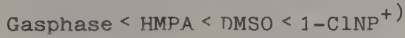


Abb. 7.1 Kobaltphthalocyanin in verschiedenen Umgebungen

- a) CoPc in der Gasphase (559°C)
aus Edwards et al in (200)
- b) CoPc in 1-ClNP
- c) CoPc in konz. H_2SO_4

Die Lage der B- und Q-Bande zeigt bei allen gelösten Pc eine mehr oder weniger signifikante Lösungsmittelabhängigkeit. Für beide wird im allgemeinen eine Rotverschiebung in folgender Reihenfolge beobachtet (200):



Hinsichtlich des CoPc läßt sich beim Übergang vom Gasphasenspektrum (Q:657 nm) zu jenem in 1-ClNP (Q:667 nm) ein bathochromer Shift von 228 cm^{-1} beobachten. Für das entsprechende Spektrum in DMSO geben Edwards et al (200) folgende Bandenlagen an: Q:663 nm, B:329 nm .

Das Spektrum von CoPc in konzentrierter Schwefelsäure ist in Abb.7.1(Spektr.c) dargestellt. Deutlich erkennbar ist die bathochrome Verschiebung der Q-Bande gegenüber ihrer energetischen Lage in 1-ClNP. Auf der kurzwelligen Seite dieser Absorption treten Nebenbanden bei 690 und 634 nm auf, die aufgrund ihrer Lage und ihres relativen Intensitätsverhältnisses zur Q-Bande als 0-1 bzw. 0-2 Schwingungsübergänge interpretierbar sind (206).

Die bathochrome Verschiebung der Q-Bande wird auf eine Protonierung der peripheren Aza N-Atome (206,207) zurückgeführt. Dabei sind vier verschiedene Protonierungsstufen je nach Protonenkonzentration möglich.

Kuhn und Mitarbeiter (206) konnten bei CuPc die vier Protonierungsstufen eindeutig präparieren und spektroskopieren. Danach spaltet sich die Q-Bande bei Protonierungsstufen kleiner vier in zwei Komponenten auf und eine bathochrome Verschiebung der Q-Bande bzw. deren Komponenten wird mit zunehmender Protonierung zusätzlich beobachtet.

+) Anmerkung: Hexamethylphosphoramid (HMPA), Dimethylsulfoxid (DMSO), 1-Chlornophtalin (1-ClNP)

Sowohl aus der guten Übereinstimmung mit den spektralen Daten von Kuhn und Mitarbeitern (206) für $\text{CuPc} (\text{H}^+)_4$ - 307, 415, 769 nm - wie auch aufgrund des gewählten Lösungsmittels - konz. H_2SO_4 - kann geschlossen werden, daß dem Spektrum des CoPc in konz. Schwefelsäure eine vierfachprotonierte Spezies zugrunde liegt.

ii) Spektrales Druckverhalten eines CoPc -Films

Phthalocyanine kristallisieren in mindestens zwei Modifikationen (α - bzw. β -Form), die sich in der Stapelanordnung der individuellen Pc -Moleküle unterscheiden.

Robertson und Woodward haben die beiden polymorphen Modifikationen am Beispiel des β - NiPc (208) bzw. α - PtPc (209) untersucht. In der β -Modifikation besitzt jedes Zentralatom eine oktaedrische Koordination, da neben den vier in-plane koordinierenden N-Atomen (Abstand ca. $1.8 - 2.0 \text{ \AA}$) jeweils axial ein weiteres N-Atom von einem benachbarten Molekül koordiniert. Der entsprechende axiale Abstand beträgt im Falle des β - CuPc ca. $3.4 \text{ \AA}$ (208).

Demgegenüber wird in der α -Modifikation eine dichte Packung der Moleküle angestrebt, d.h. jedes Molekül ist gegen das vorhergehende so verschoben, daß die Atome des einen möglichst auf die Lücken des anderen zu liegen kommen. Der intermolekulare Abstand beträgt beim α - PtPc ebenfalls ca. $3.4 \text{ \AA}$ (209).

Allerdings differieren die beiden Modifikationen in ihrem Neigungswinkel gegen die Stapelachse, so daß sich die Translationsabstände eines Moleküls entlang der Stapelachse jeweils unterscheiden (β - CuPc : $4.8 \text{ \AA}$, α - PtPc : $3.8 \text{ \AA}$).

Im Fall der β -Modifikation besitzt die kristallographische Einheitszelle zwei Moleküle und die Raumgruppe ist $\text{P}_{2_{1/a}}(\text{C}_{2h}^5)$. Die α -Modifikation ist weniger gut charakterisiert. Es wird als wahrscheinliche Raumgruppe $\text{P}_{4/m}(\text{C}_{4h}^1)$ angenommen mit sechs

Molekülen pro Einheitszelle (210).

Aus den vorangehenden Kapiteln ist ersichtlich, daß sich die Kontur der Q-Bande des CoPc in der Gasphase kaum von jener in organischen Lösungsmitteln unterscheidet. Demgegenüber weist das Spektrum des kristallinen CoPc in der α - bzw. β -Modifikation im sichtbaren Bereich signifikante Unterschiede auf, obwohl die Molekülsymmetrie (D_{4h}) in beiden Fällen erhalten bleibt.

Die Spektren eines Films von CoPc auf NaX (Abb.7.2b) bzw. auf einer polierten Diamantfläche (Abb.7.2a) sind in Bandenlage und -kontur vergleichbar mit publizierten Spektren von α - bzw. β -CoPc auf Quarz (210). Die Q-Bande weist bei beiden Spektren zwei Komponenten hoher Intensität auf; bei dem der α Modifikation entsprechenden Spektrum kann zusätzlich eine Schulter bei ca. 571 cm beobachtet werden. Die Bandenlagen im einzelnen sind: CoPc auf NaX (639 + 714 nm); Film aus α -CoPc (571, 614 + 669 nm).

Die Abweichungen im Absorptionsverhalten von festen Pc gegenüber den entsprechenden Gasspektren werden allgemein (202, 210, 211) auf Wechselwirkungen zwischen angeregten Molekülzuständen im kristallinen Festkörper zurückgeführt. Nach der entsprechenden Theorie Davydovs zu molekularen Excitonen (212) kann die Bande eines quasi freien Moleküls in ein oder mehrere Komponenten im Kristallspektrum aufspalten, wobei deren Zahl sich aus der Struktur der Einheitszelle ableiten läßt (Davydov Aufspaltung). In diesem Zusammenhang sollte nach Lucia et al (210) beim β -CuPc die Q-Bande in zwei Komponenten aufspalten, während beim α -CoPc aufgrund der ungesicherten Kristallstruktur nur eine Obergrenze von maximal acht Banden voraussagbar ist.

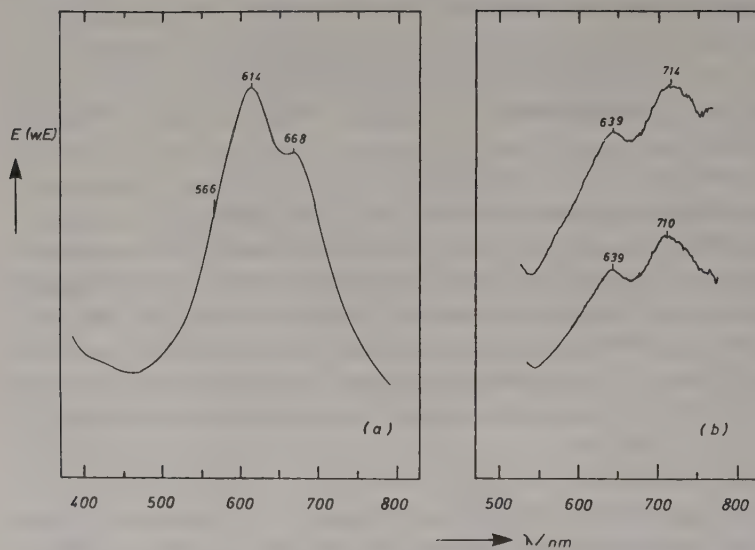


Abb. 7.2 \ Festkörperspektren von Kobaltphthalocyanin

- a) Film von α -CoPc auf Diamant
- b) CoPc auf NaX

Das spektroskopische Verhalten von metallhaltigen Pc unter Druck wurde erstmals von Drickamer und Mitarbeitern (213) untersucht. Demnach bewirkt ein äußerer Druck bei allen untersuchten Pc eine gleichartige Rotverschiebung aller Komponenten der Q-Bande. Hierbei ist die Größe des bathochromen Shifts vom jeweiligen Zentralatom abhängig (CoPc: $660\text{ cm}^{-1}/50\text{kbar}$, CuPc: $300\text{ cm}^{-1}/50\text{kbar}$, H_2Pc : $535\text{ cm}^{-1}/50\text{kbar}$). Aus dieser Veröffentlichung von Drickamer (213) geht allerdings nicht hervor, welche Kristallmodifikation dem Druck ausgesetzt wurde. Die publizierte Lage der niederenergetischen Q-Komponente (612 nm) stimmt nicht mit jener des CoPc in der α - bzw. β -Modifikation überein. Dies mag auch darauf zurückführbar sein, daß die Pc-Kristallite in NaCl verdünnt werden bei Veränderung ihrer Kristallstruktur. Auf diesen Effekt wird von Drickamer und Mitarbeitern (214) in einer weiteren Untersuchung zum spektralen Druckverhalten von in KBr verdünntem H_2Pc bzw. FePc mit axialer Koordination hingewiesen. Neben einer Rotverschiebung der Q-Bande (1200 cm^{-1} im Druckbereich von 20-140 kbar) wurde in beiden Fällen ein bathochromer Shift der N- bzw. L-Bande (1500 cm^{-1} im Druckbereich von 20-140 kbar) registriert (vgl. auch Drickamer in(37-3)).

Abb.7.3 gibt die Druckspektren eines Films gebildet aus unverdünntem α -CoPc wieder. Bei atmosphärischem Druck (P_0) zeigt der Film hinsichtlich der energetischen Lage (566 sh, 614, 668 nm) und Kontur der Q-Bande eine gute Übereinstimmung (566 sh, 615, 680 nm) mit dem Spektrum von α -CoPc auf Quarz (210). Das Spektrum wurde bei atmosphärischem Druck registriert, nach dem der Film einem Druck von ca. 30kbar ausgesetzt war.

Bei Anlegen eines äußeren Drucks P_1 können die zu P_1, P_2 und P_3 zugeordneten Spektren erhalten werden. Für den nominellen Druck ergeben sich unter Berücksichtigung der Kopffläche des kleine-

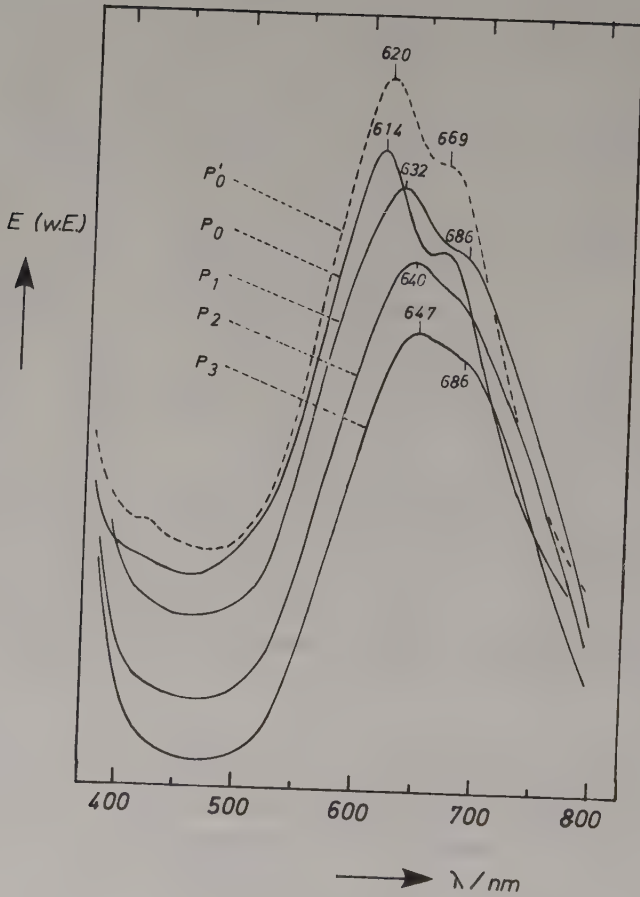


Abb. 7.3

Druckspektren von α -CoPc

P_0 : Film von α -CoPc bei
atmosphärischem Druck

P_1 : 20-34 kbar P_2 : 35-50 kbar

P_3 : 45-65 kbar

P'_0 : nachdem die Drucke

P_1 , P_2 , P_3 angelegt waren.

ren Diamanten (Typ Ia: $\phi = 0.62$ mm) sowie der jeweiligen Federkompression (max. 9.75 mm) die Werte $P_1 = 20$ kbar, $P_2 = 35$ kbar sowie $P_3 = 45$ kbar. Nach den Ergebnissen von Drickamer et al (213) lassen sich den spektralen Shifts der höherenergetischen Komponente der Q-Bande folgende Druckwerte zuordnen: $P_1 = 34$ kbar, $P_2 = 50$ kbar, $P_3 = 65$ kbar. Ein derartiger Vergleich ist allerdings nicht ganz unproblematisch, da wie erwähnt aus der Veröffentlichung nicht ersichtlich ist, welche Modifikation des CoPc spektroskopiert wurde und die Substanz zudem mit NaCl verdünnt wurde. Gleichwohl ist nach Kleinschmidt (52) zu erwarten, daß in Bereichen relativ geringer Federkompression (bis ca.

10 mm) der tatsächliche Druck größer ist, als der nominell ermittelte. Dieser Zusammenhang wird tendenziell auch aus einem Vergleich mit den Ergebnissen von Drickamer et al (213) bestätigt. Es kann somit angenommen werden, daß die nominellen Druckwerte quasi die Untergrenzen des tatsächlichen Druckbereichs angeben.

Aus Abb. 7.3 ist ersichtlich, daß ein zunehmender Druck mit einer Rotverschiebung der Q-Komponenten verbunden ist, wobei die energetische Differenz der beiden intensiven niederenergetischen Übergänge abnimmt ($P_0: \Delta = 1317 \text{ cm}^{-1}$, $P_3: \Delta = 879 \text{ cm}^{-1}$).

Zudem nimmt die Intensität der höherenergetischen Bande relativ zur niederenergetischen ab. Dieses Intensitätsverhalten ist qualitativ vergleichbar mit einem Übergang von der α - in die β -Modifikation. Inwieweit sich dieser Trend auch bei sehr hohen Drucken fortsetzt, muß allerdings bezweifelt werden, da die Moleküle in der α -Modifikation dichter gepackt sind als in der β -Form. Vielmehr wäre denkbar, daß mit zunehmendem Druck die Aufspaltung der Q-Bande in zwei bzw. drei Komponenten aufgehoben wird. Ein derartiges Verhalten wird bei den von Drickamer et al (214) publizierten Druckspektren des H_2Pc bzw.

FePc (Py)₂ beobachtet.

Nach Erreichen des maximal angelegten Drucks P_3 wurde das Spektrum P'_0 erhalten. Hier weisen Abweichungen in der Lage der Bandenmaxima relativ zu P_0 auf eine Druckhysterese hin. Allerdings ist eine noch recht gute Übereinstimmung mit dem Ausgangsspektrum P_0 feststellbar, so daß ein Druck von mindestens 45 kbar noch keine irreversible Störung der α -Modifikation bewirkt. Zu einer analogen Aussage hinsichtlich der Reversibilität kommt Drickamer bei H_2Pc bzw. verschiedenen FePc bei Drucken bis 140 kbar (214).

7.3.2 Interpretation mit dem Elektronengasmodell

Im folgenden soll vor allem das spektrale Verhalten des CoPc im sichtbaren Bereich diskutiert werden, wobei für die Deutung der Bandenlagen insbesondere verschiedene Arbeiten von Kuhn und Mitarbeitern zum eindimensionalen Elektronengas berücksichtigt werden (205, 206, 215, 216, 217).

Die Struktur des CoPc besteht aus vier je mit einer Benzolgruppe verknüpften Pyrrolringen, die jeweils über ein Stickstoffatom zu einem Ring verknüpft sind. Im folgenden wird nun zunächst von der experimentellen Tatsache ausgegangen, daß die Spektren verschiedener MePc wesentlich durch den Pc-Liganden bestimmt sind. Ferner wird näherungsweise angenommen, daß der Einfluß der vier Benzolkernen als vernachlässigbar für das spektrale Verhalten des CoPc betrachtet werden kann. Diese Vorstellung wurde von Kuhn und Mitarbeitern (218) im Rahmen eines zweidimensionalen Elektronengasmodells bestätigt. Dabei wird deutlich, daß die π -Elektronendichte in den Bindungen, die den Pc-Innenring mit den Benzolkernen verknüpfen,

nur gering ist, d.h. die Benzolringe bilden näherungsweise ein in sich abgeschlossenes mesomeres System. Letzteres steht in Übereinstimmung mit dem röntgenographischen ermittelten Bindungsabstand (ca. 1.45 - 1.48 Å), der größer ist als jener in den Benzolkernen (ca. 1.38 Å) (208). Zu einem analogen Ergebnis kommen Lee et al im Rahmen einer semiempirischen CNDO-CJ Berechnung (203).

Das spektrale Verhalten des CoPc ist somit wesentlich durch das π -Elektronensystem des aus 16 Atomen bestehenden inneren Rings des Pc bestimmt. Dann ist entsprechend dem Elektronengas-Modell zu berücksichtigen, daß jedes C bzw. N-Atom des Chromophors je ein π -Elektron abgibt. Zudem sind noch zwei Elektronen mitzuzählen, die vom Co-Zentralatom abgegeben werden (217).

Nimmt man nun an, daß die potentielle Energie längs des als eindimensional idealisierten Chromophors konstant ist, so lassen sich die möglichen Energiezustände der π -Elektronen über die bekannte Beziehung

$$E_i^0 = \frac{h^2}{2mU^2} \cdot n^2 \quad n=0,1,2,\dots$$

ermitteln. Hierbei ist h das Planck'sche Wirkungsquantum, m die Masse des Elektrons und U der Umfang des betrachteten Pc-Innenrings. +)

Mit Ausnahme des Grundzustandes sind sämtliche Energieniveaus zweifach entartet, so daß für die energetische Differenz zwischen höchst besetztem bzw. unbesetztem Zustand die nur vom Umfang U abhängige Beziehung

$$\Delta E^0 = E_5^0 - E_4^0 = \frac{9h^2}{2mU^2}$$

gilt. Entsprechend dieser Beziehung ergibt sich ein Übergang

+) Anmerkung: $U = 16 \cdot l = 16 \cdot 1,39 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$
 $m = 9,1095 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
 $h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

bei 453 nm, der allerdings nicht mit der experimentellen Bandenlage übereinstimmt.

Berücksichtigt man nun, daß die N-Atome elektronegativer sind als die C-Atome, so ist eine Absenkung der Energiezustände des Chromophors zu erwarten. Analog zur Charakterisierung der Azacyanine (215) läßt sich dann der Einfluß der Stickstoffatome auf die Energiezustände E_i^0 des Chromophors näherungsweise im Rahmen der Störungstheorie über die folgende Beziehung beschreiben:

$$E_i = E_i^0 + \sum_{j=1}^8 \epsilon_{ij}$$

$$\text{mit } \epsilon_{ij} = -a_j \int_{-do/2}^{do/2} (\psi_i^0)^2 ds$$

Hierbei ist ψ_i^0 der Wert der normierten Wellenfunktion am N-Atom. Ferner stellt a_j ein Maß für die Änderung der potentiellen Energie dar, welche auftritt, wenn ein π -Elektron aus dem Bereich des j-ten N-Atoms in den Bereich eines C-Atoms mit π -Bindung gebracht wird. Dabei wird vereinfachend angenommen, daß dieser Unterschied in der potentiellen Energie über zweimal gleich dem halben C-N Bindungsabstand ($do/2 = 0.7 \cdot 10^{-8}$ cm) konstant ist. Es ergibt sich am N-Atom also ein "Potentialtopf" der Tiefe a_j und der Breite do .

Im energetischen Zustand E_{4a} liegen über den C-Atomen Maxima und über den N-Atomen Minima der Elektronendichte.⁺⁾ Somit ist $(\psi_i^0)^2$ im gesamten Bereich der N-Atome praktisch Null und das Korrekturglied ϵ_{4aj} für die Energie E_{4a} fällt fort. Demgegenüber liegen im Zustand E_{4b} die Maxima der Elektronendichte über den acht N-Atomen, wodurch E_{4b} gegenüber E_{4b}^0 um $\sum_{j=1}^8 \epsilon_{4bj}$

⁺⁾ Anmerkung: vgl. hierzu Abb. 19 in (206).

stabilisiert wird. Die beiden angeregten Zustände ($E_{5a,b}$) sind hinsichtlich ihrer Ladungsverteilung äquivalent. Maxima bzw. Minima der Elektronendichte liegen an je zwei N-Atomen, während die verbleibenden vier N-Atome sich neben einem Maximum befinden (206).

Somit folgt eine Aufhebung der Entartung des höchst besetzten Elektronenzustandes. Konkret ergeben sich die Energiezustände (206):

$$E_{4a} = \frac{h^2}{2mU} \cdot 16$$

$$E_{4b} = \frac{h^2}{2mU} \cdot 16 - \frac{1}{U} \cdot \sum_{j=1}^8 2 A_j$$

$$E_{5b} = \frac{h^2}{2mU} \cdot 25 - \frac{1}{U} \cdot (2A_1 + A_2 + 0 \cdot A_3 + A_4 + 2A_5 + A_6 + 0A_7 + A_8)$$

$$E_{5c} = \frac{h^2}{2mU} \cdot 25 - \frac{1}{U} \cdot (0A_1 + A_2 + 2A_3 + A_4 + 0A_5 + A_6 + 2A_7 + A_8)$$

Die Zustände E_{5b}, E_{5c} sind bei CoPc bzw. $\text{CoPc (H}^+)_4$ entartet. Für die Energiedifferenzen folgt dann:

$$E_{4b-5b} = \frac{h^2}{2mU} \cdot 9 + \frac{1}{U} (A_2 + 2A_3 + A_4 + A_6 + 2A_7 + A_8) \quad (\text{kurzwelliger Übergang})$$

$$\Delta E_{4a-5b} = \frac{h^2}{2mU} \cdot 9 - \frac{1}{U} (2A_1 + A_2 + A_4 + 2A_5 + A_6 + A_8) \quad (\text{langwelliger Übergang})$$

Der Wert A_j ist gleich dem Produkt $A_j = a_j \cdot d_0$, wobei aus dem Index j das entsprechende N-Atom gemäß Abb. 7.4 zugeordnet werden kann.

Es ist nun plausibel, die acht N-Atome des Chromophors hinsichtlich ihrer chemischen Umgebung weiter zu differenzieren.

Die jeweiligen Werte von A ergeben sich in Anlehnung an die Beziehung (216):

$$A = (Z_{\text{eff;Heteroatom}} - Z_{\text{eff;C-Atom}})^6 \cdot 10^{-20} \text{ erg cm}$$

Die effektive Kernladungszahl (Z_{eff}) des Kohlenstoffs ist 3,25.

Die Wahl der jeweiligen A-Werte für die N-Atome des Pc-Chromophors erfolgt nun innerhalb der Grenzwerte für A, die sich für das einfach bzw. zweifach positiv geladene N-Atom ergeben. Diese sind $A=3.9 \cdot 10^{-20}$ erg cm bei $Z_{\text{eff}}(\text{N}^+) = 3.9$ bzw. $A=6.0 \cdot 10^{-20}$ erg cm bei $Z_{\text{eff}}(\text{N}^{++}) = 4.25$.

Im einzelnen folgt dann entsprechend Kuhn und Mitarbeitern (206, 216) für den Pc-Chromophor:

Für jedes der vier Stickstoffatome, die mit dem vierfach koordinierenden Metallatom verbunden sind, wird der Wert $A=4.5 \cdot 10^{-20}$ erg cm angegeben. In nicht aciden Lösungsmitteln wird dann den verbleibenden vier peripheren N-Atomen jeweils der Wert $A=3.9 \cdot 10^{-20}$ erg cm zugeordnet. Bei deren Protonierung ergibt sich der Wert $A=5.5 \cdot 10^{-20}$ erg cm. Dieser Wert ist etwas kleiner als der formal zu verwendende Wert von $A=6.0 \cdot 10^{-20}$ erg cm, da die N-H Bindungen durch in der Umgebung angehäuften Anionen geschwächt werden. Bei nur teilweiser Protonierung wird demgegenüber den unprotonierten, peripheren N-Atomen der Wert $A=4.4 \cdot 10^{-20}$ erg cm zugeordnet, um den in der Umgebung des N-Atoms angehäuften Protonen Rechnung zu tragen.

Bei Verwendung dieser Parameter ergeben sich dann die in Tabelle 7.2 aufgeführten Bandenlagen. Diese stimmen trotz des einfachen Modells überraschend gut mit den experimentellen Bandenlagen überein. Bei Verwendung zweidimensionaler Wellenfunktionen können zusätzliche Übergänge erhalten werden, die mit experimentell beobachteten ebenfalls gut übereinstimmen (218).

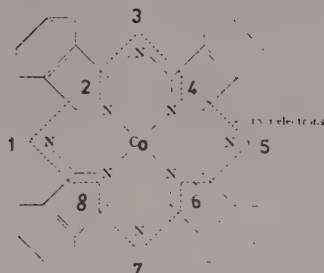


Abb.: 7.4

Tab. 7.1 Wellenlängen der Absorptionsmaxima einiger Phtalocyanine

Molekül	Experimentell	Theoretisch
CoPc (Gasphase)	313 657	337 692
$\text{CoPc}(\text{H}^+)_4$	290 779	321 768
$\text{CuPc}(\text{H}^+)_1$	keine Angaben ⁺ " " 683 709 }	326 332 } 713 740 }

⁺) Die Wellenlängenmaxima von $\text{CuPc}(\text{H}^+)_1$ wurden aus Försterling und Kuhn in (218) entnommen.

Es sei darauf hingewiesen, daß im Falle der unvollständigen Protonierung sich die Aufspaltung der Q-Bande in zwei Komponenten ebenfalls richtig wiedergegeben wird. Dies gilt auch für die Aufspaltung der Q-Bande beim H_2Pc (217). Als Beispiel ist in Tab. 7.1 $CuPc$ (H^+) angeführt, wobei der Berechnung die oben erläuterten Parameter zugrundeliegen.

Im Rahmen des Modells vom eindimensionalen Elektronengas ist es gleichfalls möglich, die Schwingungsbanden auf der hochenergetischen Flanke einer Q-Bande zu verstehen.

Der Übergang von E_{4a} in einen angeregten Zustand ist nach den vorherigen Ausführungen mit einer Änderung der Elektronendichte verbunden. Während im Zustand E_{4a} die Elektronendichte jeweils bei den C-Atomen lokalisiert ist, liegt bei $E_{5a,b}$ ein Teil der Maxima auf den Bindungen zwischen einem C- und N-Atom. Im elektronisch angeregten Zustand werden diese Bindungen nun verkürzt, während jene ohne Maxima sich verlängern. Die Frequenz der resultierenden Normalschwingung ist erwartungsgemäß etwa gleich der Frequenz, die man der Valenzschwingung einer CN-Anderthalbbindung zuzuschreiben hat ($\nu_0/c=1500\text{ cm}^{-1}$) (205).

Die bathochrome Verschiebung der Q-Bande beim Übergang des $CoPc$ vom gasförmigen zum gelösten Zustand läßt sich nun im Rahmen des einfachen Elektronengasmodells durch eine Vergrößerung des Elektronenraumes erklären. Über eine Modifikation der oben beschriebenen Parameter A_j ließe sich gleichfalls eine bathochrome Verschiebung der Q-Bande simulieren. Allerdings wäre dann zu erwarten, daß der kurzwellige Übergang sich um den gleichen Energiebetrag hypsochrom verschieben müßte. Dies kann allerdings bei den Banden im entsprechen-

den Energiebereich nicht beobachtet werden. Letztere verschieben sich ebenfalls bathochrom (vgl. S.230/1).

Die Komponenten der Q-Bande des α -CoPc zeigen bei einem äußeren Druck gleichfalls eine bathochrome Verschiebung. Nimmt man nun an, daß dies auch für dessen kurzwellige Übergänge -analog zum H_2Pc bzw. $FePc$ (214)-zutrifft, so läßt sich letzteres im Rahmen des hier verwendeten Elektronengasmodells nur über eine Vergrößerung des Elektronenraumes erklären. Allerdings ist das Modell in seiner Einfachheit nicht mehr für eine adäquate Beschreibung der Festkörperspektren der Pc geeignet. Hier müssen wie erwähnt intermolekulare Wechselwirkungen zusätzlich berücksichtigt werden. Letzteren sollte allerdings bei den Druckuntersuchungen eine bedeutsame Rolle zukommen (211), was auch an der abnehmenden Energiedifferenz der Komponenten der Q-Bande ablesbar ist.^{+) Kuhn und Mitarbeiter haben das Elektronengasmodell in neuerer Zeit so verfeinert, daß auch Assoziatspektren von linearen Farbstoffmolekülen beschrieben werden können (219). Eine Übertragung des Verfahrens auf kristalline Pc würde jedoch den Rahmen der vorliegenden Arbeit überschreiten.}

7.4 Absorptionsspektren von Zeolithproben

7.4.1 Lokalisierung der immobilisierten Komplexe

i) Nichtextrahierte Kristallite (Probe A)

Die Ergebnisse der Soxhletextraktion zeigen, daß bei allen Ansätzen, die gemäß Probe A präpariert waren, CoPc im Extraktionsmittel (Pyridin) spektroskopisch nachweisbar ist. Die Bildung des Chelaten muß dann auf der äußeren Kristallitoberfläche

+) Anmerkung: vgl. hierzu S. 235

aus den Komplexkomponenten erfolgt sein, da aus sterischen Gründen die Wanderung eines CoPc-Moleküls aus dem Supercage ausgeschlossen ist. Bei der Diskussion der Zeolithproben ist also die mögliche Bildung von CoPc auf der Faujasitoberfläche zu berücksichtigen.

Die Spektren der mit Dcb komplexierten, nichtextrahierten Co NaX (250°C) Kristallite (Abb. 7.5) zeigen deutlich die Bandencharakteristik von CoPc. Daß die abgebildeten Spektren auf CoPc Spezies zurückführbar sind, wird unterstützt durch analog mit Dcb präparierte NaX (250°C) Kristallite. Derartig synthetisierte Proben sind in der Regel farblos.⁺⁾ Dies deutet darauf hin, daß für eine Tetramerisierung des Dcb zu Pc die Gegenwart des Übergangsmetalls notwendig ist. Innerhalb der Spektrenserie (e-a) zu Probe A nimmt die Intensität der kurzwelligen relativ zur langwelligen Komponente der Q-Bande zu. Dieser Änderung entspricht ein Wechsel im optischen Farbeindruck der Kristalle von grün nach blau.

Die Lage der Maxima (610, 675 nm) im Spektrum a stimmen sehr gut mit dem charakteristischen Bandenverlauf sowie der Bandenlage (615, 680 nm) einer in Transmission spektroskopierten α -Modifikation eines CoPc-Films auf einem Quarzträger überein (210). Somit ist naheliegend, daß es sich hierbei um einen Film von α -CoPc auf der äußeren Faujasitoberfläche handeln könnte. Die Bandenkontur der grünen Kristallite zeigt eine gute Übereinstimmung mit einem in Transmission spektroskopierten Film von β -CoPc auf Quarz. Allerdings sind beide Maxima (627 und 679 nm bei Spektrum e) relativ zu jenen in β -CoPc (639 und 714 nm) hypsochrom verschoben. Dabei ist die energetische Differenz der beiden Maxima (ca. 1221 cm^{-1}) deutlich geringer als im Fall des β -CoPc (1643 cm^{-1}). In diesem Zusammen-

+) Anmerkung: Bei einigen wenigen Ansätzen wurden schwarze Proben erhalten. Diese wurden allerdings nicht weiter untersucht (persönliche Mitteilung Dr. G. Meyer).

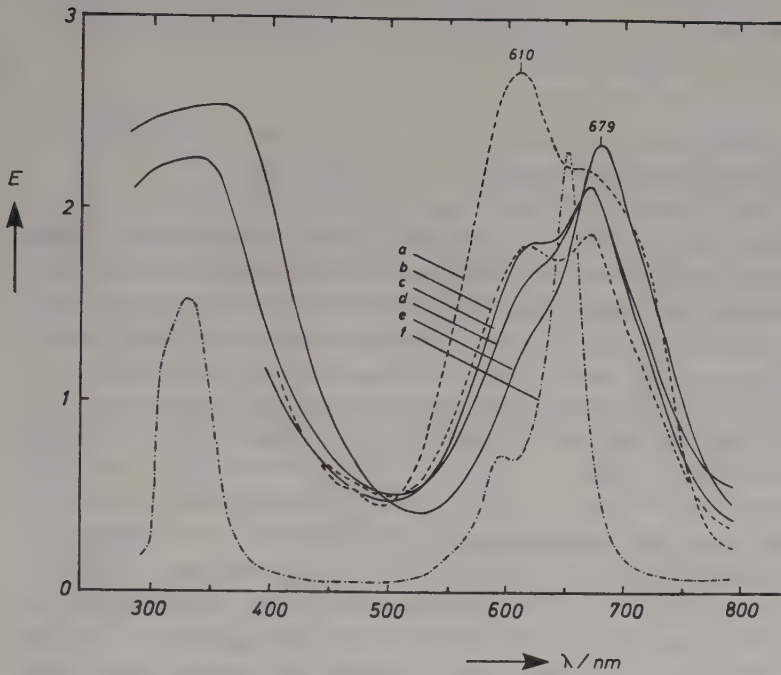


Abb. 7.5 Nichtextrahierte Kristalle von $\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (200 °C) nach der Reaktion mit Dcb

- a), b) blaue Einkristalle
- c), d), e) grünblaue Einkristalle
- f) CoPc in Pyridin

hang sei auf die in Abb. 7.2b dargestellten Spektren von CoPc hingewiesen, wo der Chelat gezielt auf der äußeren Oberfläche von NaX-Kristalliten präpariert wurde (Probe C). Die Spektren zeigen das typische Absorptionsverhalten von β -CoPc.

Für die Deutung der Komplexlokalisation in Probe A ergeben sich nun mehrere Möglichkeiten:

Einerseits kann die gesamte Spektrenserie auf eine α - bzw. β -Modifikation des CoPc auf der äußeren Zeolithoberfläche zurückgeführt werden, wobei aufgrund des Absorptionsverhaltens davon ausgegangen werden muß, daß die β -Modifikation in ihrer Kristallstruktur gestört ist. Entsprechend dieser Interpretation ließen sich somit unter identischen makroskopischen Präparationsbedingungen CoPc-Filme mit einer Schichtdicke von etwa 25 nm auf der Faujasitoberfläche in der α - bzw. β -Modifikation stabilisieren.

Bei Gültigkeit dieser Deutung gibt die mittlere Spektrenabfolge dann einen Modifikationswechsel wieder.

Andererseits kann die Spektrenserie auf ein Gemisch von zwei CoPc Spezies zurückgeführt werden, die in bzw. auf der Faujasitmatrix immobilisiert sind. Die Spektren repräsentieren dann quasi die jeweiligen Grenzfälle der Komplexlokalisierung. Demgegenüber sollten sich die übrigen Spektren als Mischung dieser beiden Grenzfälle mit einem unterschiedlichen relativen Anteil interpretieren lassen.

Schließlich ist gleichfalls denkbar, daß sich insbesondere die Spektren b-e solchen CoPc-Spezies zuordnen lassen, die sämtlich in der Faujasitmatrix immobilisiert sind. Dann entsprechen den spektralen Unterschieden in Bandenlage und-kontur charakteristischen Störungen der immobilisierten CoPc-Moleküle, d.h. die Spektrenserie b-erepräsentiert somit verschiedene Reaktionsabschnitte.

Diese Deutung steht im Einklang mit den spektroskopischen Ergebnissen der extrahierten Zeolithprobe (Probe B).⁺⁾

ii) Extrahierte Kristallite (Probe B)

Sofern die CoPc Komplexe in Probe A auf der äußeren Faujasitoberfläche lokalisiert sind, sollten diese nach einem intensiven Extraktionsprozeß abgelöst sein bzw. es sollten Spektren resultieren, die vergleichbar sind mit Spektr.e in Abb. 7.5. Letzteres wurde entsprechend der zweiten Deutungsmöglichkeit als charakteristisch für immobilisiertes CoPc angesehen. Demgegenüber sollten jene Banden, die auf α -CoPc zurückführbar sind, verschwunden sein.

Aus Abb. 7.6 können die Spektren der extrahierten Kristalle (Probe B) entnommen werden. Wiederum erhält man unterschiedliche Spektren für verschiedene Kristallite, was auf eine unterschiedliche Umgebung der Chelatkomplexe hinweist. Dabei sind die Konturen der jeweiligen Q-Bande ähnlich jenen der Spektren in Probe A. Bei zwei Spektren (b,c) ist eine Schulter bei ca. 571 nm erkennbar, die auch bei einem Film von α -CoPc auf Quarz beobachtet wurde (210). Diese mag bei Spektrum a unter der entsprechenden Flanke der Q-Bande ebenso wie bei den vergleichbaren Spektren aus Probe A verborgen sein. Die jeweilige Maxima der Q-Bande stimmen allerdings nicht überein und ihre energetische Differenz (825 bzw. 991 cm^{-1}) ist etwas geringer als bei Probe A (1309 cm^{-1}).

Da Probe B über die Farblosigkeit des Lösungsmittels (Pyridin) hinaus extrahiert wurde, ist es sehr wahrscheinlich, daß die diskutierten Spektren von in der Faujasitmatrix immobilisierten Komplexen hervorgerufen werden. Dann besteht aufgrund des

+) Anmerkung: Es wurde versucht, die Reaktion des Dcb mit Co NaX (250°C) in-situ zu spektroskopieren. Bei einer vom Kristallrand her zentrisch fortschreitenden Farbvertiefung ließe sich dann -ähnlich wie beim dm gH_2 - die Bildung des CoPc auf der äußeren Faujasitoberfläche im Sinne einer Grenzphasenreaktion ausschließen. Allerdings ist der horizontale Temperaturgradient bei 250°C in der Küvette so groß, daß die Diffusion des Dcb in kühlere Bereiche der Küvette sehr viel schneller erfolgte als die Reaktion mit dem Einkristall.

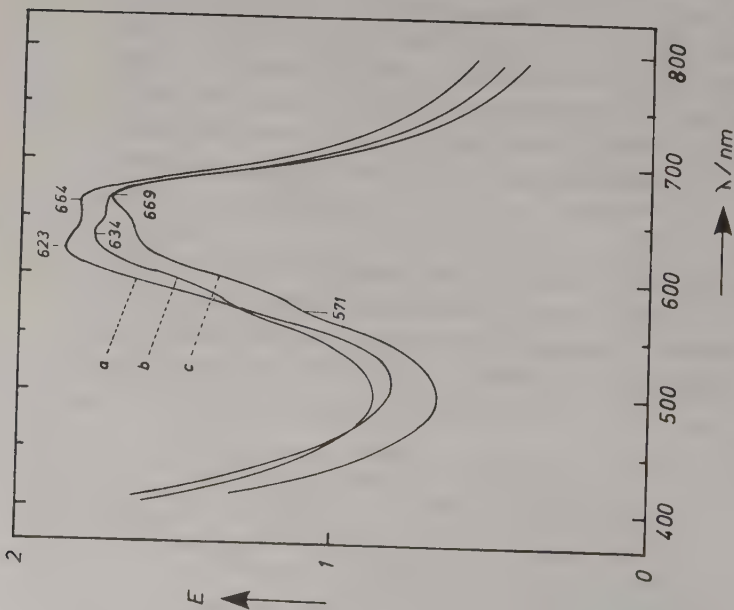


Abb. 7.6 Extrahierte Kristalle von $\text{Co}_{7.2}\text{Ni}_{0.8}$ (200 °C) nach der Reaktion mit Dcb

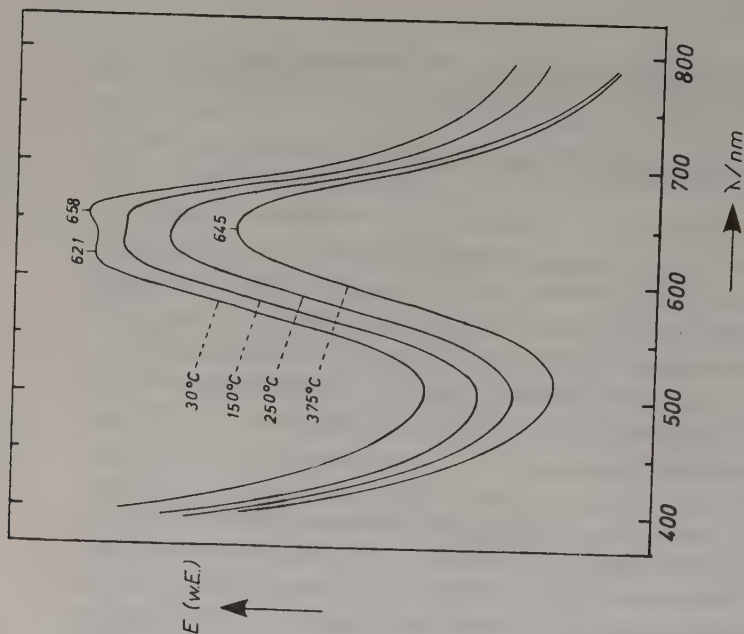


Abb. 7.7 Temperaturspektren von ein und demselben extrahierten Kristall ($\text{Co}_{7.2}\text{NaX}$ (200 °C, Dcb))

vergleichbaren Absorptionsverhaltens einige Evidenz, daß dies auch für Einkristalle aus Probe A gilt (Ausnahme Spektrum bzw. Kristall a, Abb. 7.5).

Im Zusammenhang mit der Komplexlokalisierung sei auch auf die in Abb. 7.7 dargestellten Temperaturspektren eines Faujasit-Einkristalls aus Probe B hingewiesen.

Bei diesem Experiment wurde die Temperatur stückweise linear variiert (10°C/min.). Die Spektrenaufnahme erfolgte ca. 5 Min. nach Erreichen einer jeweils gewünschten Temperatur. Während der Dauer des Experiments überstrich ein über Molsieb (Linde 4A) getrockneter Argon-Strom (99.997%), ohne Kohlenwasserstoffe den selektierten Einkristall.

Sofern es sich bei Probe B aufgrund einer ähnlichen Bandenkontur trotz intensiver Extraktion um einen Film von α -CoPc handeln sollte, so wäre denkbar, daß dieser sich nach mehrstündigem Temperieren bei höheren Temperaturen in die β -Modifikation umwandelt. Vergleichbare Experimente wurden mit Erfolg von Lucia et al (210) für die Umwandlung des α -CoPc in β -CoPc auf Quarz beschrieben (mehrstündig bei über 300°C). Das bei 375°C registrierte Spektrum zeigt allerdings auch nach einem Temperierungszeitraum von 6-7 Std. keine spektralen Änderungen, die hierauf hindeuten.⁺⁾

Die Temperaturspektren sind in weiterer Hinsicht aufschlußreich. Da der Anteil gebildeten CoPc in den spektroskopierten Kristalliten aus Probe B relativ gering ist, war zu erwarten, daß sich bei zunehmender Dehydratisierung jenes Multiplett bei ca. 550, 570 und 660 nm herausbildet, daß typisch ist für quasitetraedrisch durch das Zeolithgitter koordinierte Co^{2+} -Ionen. (vgl. Kap. (4.5.1)).

⁺⁾ Anmerkung: Ein derartiger Versuch konnte bei Probe A nicht durchgeführt werden, da die Zahl transparenter Kristalle in der zur Verfügung stehenden geringe Probenmenge äußerst klein war.

Bemerkenswerterweise wird die Herausbildung dieser Banden bei Temperaturerhöhung allerdings nicht beobachtet. Zur Erklärung dieses Ergebnisses gibt es verschiedene Deutungsmöglichkeiten. Beispielsweise wäre denkbar, daß die Spektren der extrahierten Probe B nicht auf CoPc-Spezies, sondern auf einen relativ stabilen Co-Pyridinkomplex zurückgehen. Letzteres muß allerdings als wenig wahrscheinlich angesehen werden, da die erhaltenen Spektren sich wie erwähnt gut in die spektrale Serie von Probe A einfügen, die an Kristalliten ohne Pyridineinwirkung erhalten wurden. Hierauf deutet auch das Intensitätsverhalten der Absorptionen bei erhöhten Temperaturen hin. Letzteres verändert sich bis ca. 375°C gegenüber jenem bei 30°C kaum, was für paritätserlaubte Übergänge auch zu erwarten ist (vgl. Kap. 4.5.3).⁺)

In diesem Zusammenhang sei auch auf die von Meyer et al (25) erhaltenen Ergebnisse an vergleichbar präparierten mikrokristallinen Zeolithproben hingewiesen. Nach deren Auflösung mit konz. Schwefelsäure waren spektroskopisch beträchtliche Mengen an protoniertem CoPc nachweisbar. Diese sollte nun allerdings vorher in der Faujasitmatrix immobilisiert gewesen sein, da aus den Komplexkomponenten keine Bildung des CoPc in konzentrierter Schwefelsäure möglich ist, denn die Tetramerisierung des Dcb zu Pc wird als basisch katalysierte Reaktion beschrieben (25). Dies kann als weiteres Argument dafür angesehen werden, daß die Spektren aus Probe A und B in der Tat auf CoPc-Spezie zurückführbar sind.

Das überraschende Ausbleiben des charakteristischen Co(II) Multipletts läßt sich nun erklären, wenn man annimmt, daß der überwiegende Teil der ausgetauschten Kobaltionen mit Dcb auf der äußeren Faujasitoberfläche reagiert hat. Letzteres wurde jedoch im Verlauf des Extraktionsprozesses abgelöst. Hieraus folgt jedoch, daß die Kobaltionen in dem weitgehend dehydratisierten Einkristall (250°C) keineswegs bei einer Reaktionstemperatur von 250°C quasi statisch auf bestimmte Plätze des

⁺) Anmerkung: In Abb. 7.5b sind die Spektren nur zum besseren Vergleich gegeneinander verschoben eingezeichnet.

Zeolithgitters verteilt sind. Vielmehr läßt sich die Bildung von Oberflächenkomplexen des CoPc nur erklären, wenn dieses (dynamische) Koordinationsgleichgewicht in Gegenwart von Dcb gestört wird.

Meyer et al (25) postulieren als notwendigen Reduktionsschritt für Bildung von CoPc- unabhängig von der Lokalisierung des Komplexes- die Zersetzung von Wasser entsprechend der formalen Gleichung



Die Ladungskompensation am Zeolithgitter kann somit durch die entstehenden Protonen erklärt werden. Diese formale Gleichung erhält insofern einige Evidenz, wenn man berücksichtigt, daß in weitgehend dehydratisierten Proben tetraedrisch koordinierte Kobaltionen mit OH^- bzw. O^{2-} als vierten Liganden vorliegen (26). Insbesondere bei tetraedrischem Co(II) mit O^{2-} ist nun ein Reduktionsschritt bei der Tetramerisierung des Dcb leicht vorstellbar. Zudem kann angenommen werden, daß dieser Komplex relativ mobil ist, da keine Ladungskompensation über das Zeolithgitter erfolgt.

7.4.2 Charakterisierung der immobilisierten CoPc-Moleküle

Die im vorhergehenden Abschnitt ausgeführten Ergebnisse zeigen eine starke Evidenz dafür, daß es sich bei den spektroskopierten Komplexen in der Tat um eingeschlossene CoPc Moleküle handeln sollte. Insbesondere ist es wenig wahrscheinlich, daß die Spektren von Vorstufen des CoPc oder Pc-Spezies mit einem von Kobalt verschiedenen Zentralatom verursacht werden. Sieht man zunächst von Spektr.e in Abb.7.5ab, so zeichnen sich die Q-Banden jeweils durch eine Aufspaltung in zwei Komponen-

ten mit vergleichbarer Intensität aus. Diese Bandenkontur ist typisch für die Festkörperspektren von CoPc.

In diesem Zusammenhang ist eine gewisse Übereinstimmung des spektralen Verhaltens der extrahierten Kristallite aus Probe B mit den Druckspektren von α -CoPc bemerkenswert. Beispielsweise ist die Bandenkontur von Spektr. b in Abb.7.5 vergleichbar mit jenem von Spektr. P₁ in Abb.7.3, dem ein äußerer Druck von 20-34kbar zugeordnet werden kann. Allerdings stimmen die Bandenlagen nicht genau überein und die energetische Aufspaltung im Falle des immobilisierten CoPc ist geringer (825 cm^{-1} gegenüber 1246 cm^{-1}). Gleichwohl ist bemerkenswert, daß die Spektren der immobilisierten Chelate eine größere Ähnlichkeit zu den Druckspektren von CoPc als zu den entsprechenden Spektren des Komplexes im gelösten Zustand bzw. in der Gasphase aufweisen.

Aufgrund der spektralen Ähnlichkeit beider Systeme ließe sich die Aussage treffen, daß die immobilisierten CoPc durch die Faujasitmatrix eine Störung erfahren, die sich in spektraler Hinsicht ähnlich auswirkt wie ein äußerer Druck auf einen Film von α -CoPc bei 20-34kbar. Allerdings ist ein derartiger formaler Vergleich nicht ganz unproblematisch, da wie erwähnt das Spektrum des kristallinen CoPc auch bestimmt ist von der intermolekularen Wechselwirkung zwischen angeregten Zuständen der CoPc Moleküle, die sich auf Plätzen mit einer ausgezeichneten Symmetrie relativ zur Kristallographischen Einheitszelle des α -CoPc befinden.

In diesem Zusammenhang muß als wenig wahrscheinlich angesehen werden, daß die in der Faujasitmatrix eingelagerten CoPc Moleküle eine derartige Wechselwirkung wie in ihrer α -Modifikation erfahren. Beispielsweise sollte selbst die Bildung eines einfachen "Kristalls" bestehend aus zwei CoPc Molekülen im großen Hohlraum aus sterischen Gründen ausgeschlossen sein

(CoPc:13x13Å, Dicke 3.4Å). Vielmehr muß man aufgrund der Abmessungen des Chelaten annehmen, daß ein CoPc Molekül nicht als Ganzes im großen Hohlraum lokalisiert ist sondern mit seinen peripheren Benzolgruppen zum Teil in die Zwölfringe hineinragt, die je zwei große Hohlräume miteinander verbinden. Ferner ist die Zahl spektroskopierter CoPc in der Matrix ausgesprochen gering (ca. 0.06 CoPc pro uc), sodaß auch aus statistischen Überlegungen die Bildung derartiger assoziierter CoPc Moleküle im großen Hohlraum als wenig wahrscheinlich angesehen werden muß. Vielmehr sollten die gebildeten CoPc Moleküle relativ verdünnt in der Matrix vorliegen, sodaß auch eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen CoPc-Molekülen in verschiedenen großen Hohlräumen bei Annahme einer Überstruktur ausgeschlossen werden kann. Schließlich ist es wenig wahrscheinlich, daß eine derartige Wechselwirkung zwischen einem eingelagerten CoPc Molekül und dem Zeolithgerüst stattfindet, da dessen angeregte Elektronenzustände bei sehr viel höheren Energien liegen.

Sofern nun die Spektren von Probe A und B in der Tat nicht von CoPc-Filmen verursacht werden, wofür entsprechend dem vorhergehenden Kapitel einige Evidenz vorliegt, muß die Aufspaltung der Q-Bande in mehrere Komponenten somit auf eine Störung des individuellen CoPc Moleküls zurückgeführt werden. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß auch infolge einer Symmetrieeerniedrigung von D_{4h} nach D_{2h} eine Aufspaltung der Q-Bande beobachtet wird.⁺⁾ So zeigt das Spektrum von H_2Pc mit der als wahrscheinlich angenommenen Symmetrie D_{2h} in 1-ClNP Maxima bei 664 und 700 nm, wobei jedes Maximum die typischen 0-1 bzw. 0-2 Schwingungsübergänge besitzt. Die beiden Q-Komponenten werden von Lyons et al (102) auf eine Aufspaltung des E_u -Terms in einen $B_{1u}+B_{2u}$ -Zustand beim Übergang von D_{4h}^- nach D_{2h} -Symmetrie zurückgeführt, wobei die energie-

^{+) Anmerkung:} Eine Verzerrung nach C_{4v} führt nicht zu einer Aufspaltung der Q-Bande -vgl. Pb Pc (200)-.

-tische Differenz zwischen beiden Banden ein Maß für die Abweichung von D_{4h} -Symmetrie.

Im Fall metallhaltiger Pc kann eine spektroskopisch relevante Symmetrierniedrigung durch partielle Protonierung der vier Aza-Stickstoffatome erreicht werden. Am Beispiel des CuPc konnten Kuhn und Mitarbeiter (206) spektroskopisch nachweisen, daß bei Protonierungsstufen kleine vier die Q-Bande in zwei Komponenten aufspaltet, die sich mit zunehmender Protonierung bathochrom verschieben. Die jeweiligen 0-1 bzw. 0-2 Schwingungsübergänge werden ebenfalls beobachtet. Berechnungen im Rahmen des verfeinerten eindimensionalen Elektronengasmodells (s.o.) führen zu einer guten Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Bandenlagen (CuPc (H^+): 709 + 683 nm; CuPc (H^+)₂: 726 + 694 nm; CuPc (H^+)₃: 762 + 737,5 nm)(206). Zudem wurden bei Verwendung zweidimensionaler Wellenfunktionen Übergangsmomente ermittelt, die mit den experimentellen kompatibel sind (218).

Bei Berücksichtigung der referierten experimentellen Bandenlagen für partiell protonierte CuPc läßt sich nun entscheiden, inwieweit das spektrale Verhalten der eingelagerten CoPc-Moleküle möglicherweise durch eine Protonierung der Aza-Stickstoffatome erklärt werden kann, was aufgrund der Brönstedt-Acidität der Matrix denkbar wäre.

Zwar handelt es sich bei den zum Vergleich herangezogenen Spektren nicht um solche des CoPc sondern um CuPc. Allerdings kann aufgrund der guten spektralen Übereinstimmung von CoPc (H^+)₄ (Q:779 nm; Spektr. c Abb.7.1 mit CuPc (H^+)₄ (Q:769 nm (206)) geschlossen werden, daß eine vergleichbare Übereinstimmung auch bei den protonierten Zwischenstufen vorliegen sollte. Dies wäre im Rahmen des Elektronengasmodells auch verständlich, da die

Q-Bande bzw. deren Komponenten in erster Linie durch den Pc-Chromophor bestimmt werden und die Gasspektren von CoPc (Q: 657 nm) und CuPc (Q: 657,5 nm) sich sehr ähneln (200). Der Vergleich zeigt nun allerdings, daß die Q-Komponenten der Modellkomplexe (s.S.255) unabhängig von der Protonierungsstufe deutlich langwelligere Bandenlagen mit einer geringeren energetischen Aufspaltungsdifferenz (ca. 440-690 nm⁻¹) aufweisen als die Spektren der immobilisierten CoPc (ca. 830-990 cm⁻¹). Man kann also ausschließen, daß der Chromophor des CoPc im Zeolithen eine vergleichbare Störung durch Protonen erfährt wie in Gegenwart von Brönstedt-Säuren.

Wenngleich die Spektren der eingelagerten CoPc Moleküle nicht durch eine Protonierung der peripheren Stickstoffatome deutbar sind, so kann man gleichwohl deren charakteristisches Spektrum auf eine Störung des Pc-Chromophors zurückführen. Nimmt man beispielsweise an, daß drei der vier Aza-Stickstoffatome mit dem Zeolithgerüst in Wechselwirkung treten, so sollte die Q-Bande in zwei Komponenten aufspalten. Analog zu den Ergebnissen von Kuhn und Mitarbeitern (206) bei CuPc (H⁺)₃ wäre denkbar, daß deren Intensität etwa gleich groß ist. Dies stünde in Übereinstimmung mit dem spektralen Verhalten der immobilisierten CoPc. Die energetische Lage der Komponenten der Q-Bande sind dann entsprechend dem Elektronengasmodell bestimmt durch die Tiefe des Potentialtopfes A_j an den Stickstoffatomen.

Im vorhergehenden Kapitel wurde vermutet, daß die bei der nicht-extrahierten Probe A beobachtbare Spektrenabfolge sich verschiedenen Reaktionsabschnitten zuordnen läßt. Spektr. e in Abb. 7.5 ließe sich dann auf eine CoPc Spezies zurückführen, deren alle vier peripheren Aza-Stickstoffatome gestört sind.

Hierfür spricht die für Pc charakteristische Bandenkontur des Spektrums, wobei eine Aufspaltung der Q-Bande nicht erfolgt, sofern die vier peripheren Stickstoffatome in gleicher Weise gestört werden. Die im weiteren beobachtbare Spektrenabfolge deutet dann darauf hin, daß diese Gleichartigkeit der Wechselwirkung aufgehoben wird, d.h. nur noch drei Stickstoffatome erfahren eine Störung. Analog zu $\text{CuPc (H}^+)_3$ absorbiert dann die niederenergetische Q-Komponente bei etwas kürzeren Wellenlängen als die unaufgespaltene Q-Bande bei $\text{CuPc (H}^+)_4$. Die Erwärmung des Systems auf 375°C mag dann zu einer erhöhten Beweglichkeit des Systems führen, die im Mittel sich so auswirkt, als würden statt nur drei alle vier Aza-Stickstoffatome in ihrer Potentialtiefe gestört, sodaß die Aufspaltung der Q-Bande tendenziell wieder aufgehoben wird.

Daneben wäre denkbar, daß die beiden Komponenten der Q-Banden sowie die Schulter bei etwa 571 nm zurückführbar sind auf 0-0, 0-1 bzw. 0-2 Schwingungsübergänge. Die sehr viel höheren Intensitäten der 0-1 und 0-2 Übergänge relativ zum Spektrum in der Gasphase ergeben sich dann aus einem gegenüber dem freien Molekül geänderten Potentialverlauf für den Grundzustand bzw. angeregten Zustand, sodaß sich die Übergangswahrscheinlichkeiten der Schwingungsübergänge bei einer bestimmten geometrischen Konfiguration des Moleküls vergrößern. Eine derartige Beeinflussung des Potentialverlaufs durch die Zeolithmatrix wäre allein aus sterischen Überlegungen denkbar. Allerdings ist der energetische Abstand der Schwingungsübergänge nicht konstant. Er nimmt zu höheren Energien hin deutlich zu, obwohl bei Zugrundelegung eines Morse-Potentials die Abnahme der Abstände zu erwarten wäre. Diese Schwierigkeit ließe sich umgehen, wenn man beispielsweise annimmt, daß es sich bei der Schulter bei 571 nm nicht um einen 0-2 sondern 0-3 Schwingungsübergang handelt und der 0-2 Übergang aufgrund der spezifischen sterischen Störung des Pc-Chromophors verboten ist.

8 Zusammenfassung

Mit der vorliegenden Arbeit sollten einerseits katalytisch relevante Chelatmoleküle in der Faujasitmatrix immobilisiert werden. Andererseits galt es zu untersuchen, inwieweit die eingelagerten Moleküle infolge einer räumlichen Beschränkung durch die Matrix in charakteristischer Weise hinsichtlich ihrer elektronischen Struktur gestört werden. Dabei sollte überprüft werden, ob ein etwaiger "Käfigeffekt" der Matrix auf die immobilisierten Komplexe simulierbar ist, indem die "freien" Moleküle hohen Drucken ausgesetzt werden.

Mit dieser Arbeit wird die Charakterisierung immobilisierter Komplexe des Bis(dimethylglyoximato) Ni(II) bzw. Co(II) - $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ bzw. $\text{Co}(\text{dmgH})_2$ - sowie die UV/VIS-Spektroskopie von Faujasit-Einkristallen mit eingelagerten Kobaltphthalocyaninen -CoPc- erstmals vorgestellt. Darüberhinaus liefert die Arbeit Beiträge zur Züchtung großer Faujasit-Einkristalle sowie zur Symmetrie von Ni(II)- bzw. Co(II)-Ionen in Abhängigkeit von der Dehydratationstemperatur bzw. dem Dehydratationsgrad der Faujasitmatrix.

Dabei wurde die Mikroskop-Spektralphotometrie erstmals für die in-situ Spektroskopie von Reaktionen der Komplexbildung in Faujasit-Einkristallen genutzt. Hierfür war die Konstruktion einer vollständig aus Suprasilglas gefertigten Küvette notwendig, mit der die Spektroskopie von Einkristallen unter definierten Medien und thermischen Bedingungen (max. 653 K) möglich war. Ferner wurde die Mikroskop-Spektralphotometrie um den Einbau einer Diamant-Hochdruckzelle entsprechend der Themenstellung ergänzt. Dabei wurde erstmals ein Film von α -CoPc bei Drucken bis maximal 65 kbar spektroskopiert.

Die erhaltenen Ergebnisse können wie folgt zusammengefaßt werden:

Für die Züchtung von Faujasit-Einkristallen möglichst großer Kantenlänge wurde ein hydrothermales System der allgemeinen Zusammensetzung $a \text{ TEA} \cdot b \text{ Na}_2\text{O} \cdot c \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot d \text{ SiO}_2 \cdot e \text{ H}_2\text{O}$ verwendet. Es wurde der Einfluß von Impfkristallen, der Gelatierung, der Variation der zugegebenen Triäthanolamin (TEA)- bzw. Wassermenge sowie die Art ihrer Aufteilung auf die jeweiligen Silikat-, Aluminatkomponenten systematisch untersucht. Dabei ließen sich Einkristalle mit einer Kantenlänge von bis zu 0,09mm züchten, deren Verwendbarkeit für die Röntgenbeugung an Einkristallen gezeigt werden konnte. Es konnte bestätigt werden, daß Kristallisationsansätze mit TEA in der Regel zu größeren Einkristallen führen als solche ohne den Komplexbildner. Darüber hinaus konnte nachgewiesen werden, daß TEA den Aluminatanteil in den Einkristallen reduziert. Die Ergebnisse wurden unter der Annahme eines nicht näher spezifizierten (Al-TEA)-Zwischenkomplexes erklärt, der die Keimzahl im hydrothermalen System reduziert, sowie den Einbau des Aluminiums während des Kristallwachstums verzögert.

Für ein besseres Verständnis der Chelatbildung in Ni(II) bzw. Co(II) ausgetauschten Faujasiten war es erforderlich, zunächst die Symmetrie dieser Übergangsmetallionen je nach dem Dehydratationsgrad der Matrix zu bestimmen. Die Spektren von Einkristallen verschiedener Austauschgrade (18 - 45 %) wurden während des Dehydratationsprozesses registriert. Bei Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit vibronischer Übergänge konnte gezeigt werden, daß unter den experimentellen Bedingungen im Temperaturbereich von 473 - 523 K der Anteil von Ni(II)- bzw. Co(II)-Ionen mit tetraedrischer Koordination zugunsten der oktaedrischen abnimmt. Die Verteilung der Übergangsmetallionen auf Gitterpositionen ist nicht nur von der Dehydratationstemperatur sondern auch von der Kationenkonzentration bestimmt. Ni(II)-Ionen in S_{I} -Position weisen eine für Ni(II) mit O_{h} -Symmetrie relativ geringe Ligandenfeldstärke auf, was mit großen

Ligandabständen erklärbar ist. Die Mehrzahl der Co(II)-Ionen (60 - 80 %) weist schon bei relativ geringen Dehydratationstemperaturen, d.h. einem noch hohen Wassergehalt der Faujasitmatrix ein Ligandenfeld mit T_d - bzw. C_{3v} -Symmetrie auf. Letzteres kann mit dem relativ geringen Unterschied in der thermodynamischen Stabilität von Co(II) in T_d - bzw. O_h -Symmetrie erklärt werden. Demgegenüber wird bei Ni(II) unter vergleichbaren Bedingungen quasi ein Kontinuum von Komplexstrukturen beobachtet, die insbesondere mit einer oktaedrischen Koordination des Zentralatoms mit Liganden unterschiedlicher Feldstärke (z.B. C_{2v} - bzw. D_{4h} -Symmetrie) vereinbar sind. Daneben ist es auch möglich, vierfach koordinierte Ni(II)-Ionen mit D_{2d} -Symmetrie zu diskutieren.

Die Ergebnisse der Spektroskopie sind mit den magnetischen Momenten bzw. den Ergebnissen der Röntgenbeugung von vergleichbaren mikrokristallinen Proben vereinbar.

Die immobilisierten Bis(dimethylglyoximato) Ni(II) Komplexe wurden mit der Mikroskop-Spektralphotometrie sowie magnetischen Suszeptibilitätsmessungen (Faraday-Methode) charakterisiert. Es konnte gezeigt werden, daß ca. 42 % der ausgetauschten Ni(II)-Ionen infolge der Adsorption von Dimethylglyoxim ($dmgH_2$) in die dehydratisierte Faujasitprobe chelatisiert werden. Dabei werden insbesondere Ni(II)-Ionen mit tetraedrischer Koordination durch $dmgH_2$ komplexiert. Eine Auswertung der magnetischen und spektroskopischen Ergebnisse zeigt, daß die $Ni(dmgh)_2$ Moleküle in-plane bzw. axial gestört sind.

Ferner wurden Isothermen für die Adsorption des $dmgH_2$ in die Faujasit-Einkristalle durch Registrierung der Chelatabsorption ermittelt. Unter der Annahme, daß die Bildung der Chelate durch den Transport des $dmgH_2$ im Porensystem des Faujasiten kontrolliert wird, ergeben sich für den Temperaturbereich 315 - 355 K Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung von 10^{-14} - $10^{-15} m^2 s^{-1}$. Die Aktivierungsenergie E_A des Diffusionsprozesses bzw. der

präexponentielle Faktor D_{∞} haben die Werte $E_A = 12.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $D_{\infty} = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Die Adsorption von Wassermolekülen durch dehydratisierte, mit dmgH_2 beladene Faujasite führt zu einem Spektrum, mit einer intensiven grünen Absorptionsbande bei 520 - 540 nm, das bisher nur bei kristallinem $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ beobachtet wurde und dort auf eine intermolekulare Nickelwechselwirkung zurückgeführt wird. Dieses für den Festkörper charakteristische Spektrum kann infolge einer Dehydratation bei ca. 390 K reversibel in jenes überführt werden, das mit dem Lösungsspektrum vergleichbar ist. Die grüne Absorptionsbande wird auf eine intermolekulare Wechselwirkung mit Liganden zurückgeführt, die einen metallischen Charakter aufweisen. Hierfür können sowohl die Wechselwirkung mit einem zweiten Chelatmolekül als auch die Natriumionen in Betracht gezogen werden. Ein Vergleich mit den Druckspektren eines $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$ -Films zeigt, daß der Chelat unter den speziellen Bedingungen der Zeolithmatrix keine mit einem Druck modellierbare Störung erfährt, die größer ist als jene, die er bei Normaldruck im eigenen Kristallverband erfährt.

Die immobilisierten Bis(dimethylglyoximato) Co(II) Komplexe wurden mit der EPR (X-Band) -und UV/VIS-Spektroskopie charakterisiert. Die Adsorption von dmgH_2 durch dehydratisierte Faujasite führt entsprechend beider Methoden zur Bildung von Cobaloxim (II)-Komplexen. Mit EPR können zwei vierfach koordinierte Chelate identifiziert werden, die gemäß einer Analyse der g und ^{59}Co A-Tensoren in-plane bzw. durch ein zusätzliches, quasi sphärisches Feld von der Matrix gestört sind. Die Ergebnisse der Elektronenanregungsspektroskopie sind mit einem in-plane gestörtem Cobaloxim (II) vereinbar. Daneben kann mit der Elektronenanregungsspektroskopie ein 1:1 Komplex des Co(II) mit dmgH_2 - C_{2v} -bzw. C_{3v} -Symmetrie- nachgewiesen werden. Er kann entsprechend einer Auswertung der in-situ Messungen als Zwischenstufe bei der Chelatbildung interpretiert werden. Dieser

tetraedrische Komplex kann nicht mit EPR von Co(II)-Ionen auf Gitterpositionen mit C_{3v} -Symmetrie unterschieden werden, da beide als high-spin Komplexe ein breites, wenig spezifisches Signal zeigen.

Die Adsorption von Wasser durch den dehydratisierten mit dmgH_2 beladenen Faujasiten bewirkt eine Abnahme tetraedrisch koordinierter Co(II)-Ionen zugunsten von Cobaloxim (II)-Komplexen, wobei mit zunehmender Wasseradsorption Diaquocobaloxime (II) gebildet werden. Ferner führt die Wasseradsorption zu einer Schwächung der Gitterstabilität entlang ausgezeichneter kristallographischer Ebenen, die auf eine Dealuminierung durch dmgH_2 zurückführbar ist.

Entsprechend den Ergebnissen der EPR-Spektroskopie reagiert nur eine Cobaloxim (II)-Spezie zu einem Sauerstoffaddukt. Dies ist mit den Elektronenanregungsspektren vereinbar, bei denen die registrierten isosbestischen Punkte darauf hinweisen, daß nur ein Reaktionsgleichgewicht vorliegt. Die Spektren lassen sich jedoch nicht eindeutig auf einen mononuklearen Superoxo Komplex zurückführen. Hingegen sind die EPR-Signale typisch für einen Superoxo Komplex. Während in wäßriger Lösung die Reaktion zum diamagnetischen Hydroxocobaloxim (III) bevorzugt ist, kann somit im Porensystem des Faujasiten die zumindest partielle Bildung eines Sauerstoffkomplexes mit EPR-Parametern beobachtet werden, die typisch sind für Co(III) $(\text{dmgH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{O}_2^{\cdot -}$. Die Faujasitmatrix wirkt also ähnlich wie das Corrinssystem des Vitamin B_{12} , das dessen Dimerisierung behindert. Mit beiden spektroskopischen Methoden konnte nachgewiesen werden, daß der Superoxo Komplex relativ stabil ist.

Im Fall der CoPc-Proben konnte gezeigt werden, daß sich infolge der Adsorption von Dicyanobenzol (Dcb) in partiell dehydratisierte, Kobalt ausgetauschte Faujasite CoPc Moleküle synthetisieren lassen. Dabei ließ sich aufgrund der spektroskopischen Ergebnisse die Bildung von Vorstufen des CoPc bzw. von Pc-Spe-

zies mit einem von Kobalt verschiedenem Zentralatom ausschliessen. Ferner lieferte insbesondere die Spektroskopie bei erhöhten Temperaturen (max. 648 K) weitere Belege dafür, daß die gebildeten CoPc-Moleküle im Porensystem des Faujasiten und nicht als Film auf der Kristalloberfläche immobilisiert sind.

Für verschiedene Kristalle aus ein und derselben Probe (extrahiert bzw. nichtextrahiert) wurden unterschiedliche Spektren erhalten, was auf eine unterschiedliche Umgebung der immobilisierten CoPc hinweist. Dabei wird insbesondere bei den Spektren der extrahierten Kristalle eine Aufspaltung der Q-Bande in zwei Komponenten mit vergleichbarer Intensität beobachtet, die prinzipiell auch bei CoPc im festen Zustand bzw. bei Symmetrieeerniedrigung von D_{4h} nach beispielsweise D_{2h} etwa infolge einer Protonierung der peripheren Aza N-Atome registriert werden kann.

In diesem Zusammenhang ist eine größere Ähnlichkeit des spektralen Verhaltens extrahierter Einkristalle mit den Druckspektren von α -CoPc bei 20-34 kbar als zu den Spektren von CoPc im gelösten Zustand bzw. in der Gasphase bemerkenswert. Allerdings stimmen die Bandenlagen der Q-Komponenten nicht genau überein und deren Aufspaltungsdifferenz ist bei den immobilisierten CoPc etwas geringer. Die Spektren sind eindeutig nicht auf eine Protonierung der peripheren Aza N-Atome zurückführbar.

Die unterschiedlichen Umgebungen der immobilisierten CoPc bzw. die verschiedenen Spektren können im wesentlichen darauf zurückgeführt werden, daß zunächst CoPc gebildet werden, deren alle vier Aza N-Atomen mit der Matrix in eine nicht näher spezifizierte Wechselwirkung treten, während im weiteren Verlauf der Dcb-Adsorption eine Wechselwirkung über drei Aza N-Atome erfolgt. Darüberhinaus ist es möglich, für die eingeschlossenen CoPc eine Beeinflussung ihres Potentialverlaufs für den elektronischen Grundzustand bzw. die Schwingungszustände des ersten angeregten elektronischen Zustandes infolge der Immobilisierung zu diskutieren.

Literaturverzeichnis

- 1) E.Flanigan
in: Proc.Fith Int.Conf. an Zeolites (Dd.L.V.C.Rees)
Heyden 1980, S.760
- 2) D.W.Breck
"Zeolite Molecular Sieves" John Wiley and Sons (New York, 1974)
2 - 1 S. 92
2 - 2 S.145
2 - 3 S.245 f
2 - 4 S.413
2 - 5 S.397 f
- 3) J.Klinowski, S.Ramdas, J.M.Thomas, C.A.Fyfe und J.S.Hartman
J.Chem.Soc.Faraday Trans. 2, 78, 1025 (1982)
- 4) E.Dempsey, G.H.Kühl und D.H.Olson,
J.Phys.Chem. 73, 387 (1969)
- 5) E.Lippmaa, M.Mägi, A.Samoson, M.Tarmak und G.Engelhardt
J.Am. Chem. Soc. 103, 4992 (1981)
- 6) D.Freude, T.Fröhlich, H.Pfeifer und G.Scheler
Zeolites 3, 171 (1983)
- 7) G.Engelhardt, D.Zeigan, E.Lippmaa und M.Mägi
Z.Anorg.Allg.Chem. 468, 35 (1980)
- 8) M.T.Melchior, D.E.W.Vaughan, R.H.Jarman und A.J.Jacobson
Nature 298, 455 (1982)
- 9) E.C.Haß
Dissertation, Bremen (1979)
- 10) P.A.Jacobs
Carboniogenic Activity of Zeolites
Elsevier Sci. Publ.Comp., Amsterdam 1977
- 11) W.M.Meyer und D.H.Olson
Advances in Chemistry Series, No. 101,
American Chemical Society (1971), S.166
- 12) R.M.Barrer
Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves
Academic Press, London (1978), S. 36
- 13) L.E.Godycki und R.E.Rundle
Acta Cryst 6, 487 (1953)

- 14) B.Honigmann, H.U.Lenné und R.Schrödel
Zeitschrift f.Kristallographie 122, 185 (1965)
- 15) J.H.Lunsford
Catal.Rev. 12, 137 (1975)
- 16) C.Naccache und Y.Ben Taarit
Chem.Phys. Letters 11, 11 (1971)
- 17) P.E.Riley und K.Seff
Inorg. Chem. 13, 1355 (1974)
- 18) R.Kellermann und K.Klier
in: Surface und Defect Properties of Solids 4, 1 (1975)
(Spec. Periodical Reports, Chem. Soc.)
- 19) J.H.Lunsford und E.F. Vansant
Faraday Trans II 69, 1028 (1973)
- 20) R.F.Howe und J.H.Lunsford
J. Amer.Chem.Soc. 97, 5156 (1975)
- 21) D.R.Flentge, J.H.Lunsford, P.A. Jacobs und J.B.Uytterhoeven
J.Phys.Chem. 79, 354 (1975)
- 22) V.Yu. Zakharov und B.V.Romanovski
Vestnik Moskovskogo Universiteta, Khimiya
Vol. 34, No.1, S.78-79 (1979)
- 23) R.F.Howe und J.H.Lunsford
J.Phys.Chem. 17, 1836 (1975)
- 24) R.A.Schoonheydt und J.Pelgrims
J.Chem.Soc. (Dalton) 914 (1981)
- 25) G.Meyer, M.Mohl, G.Schulz-Ekloff und D.Wöhrle
Zeolites, in press
- 26) H.Diegruber, M.Mohl, P.J.Plath und G.Schulz-Ekloff
J.Mol. Catal. 24, 115 (1984)
- 27) Y.Ohgo, S.Takeuchi, Y.Natori und J.Yoshimura
Bull.Chem. Soc. Jpn 54, 2124 (1981)
- 28) S.Németh, Z.Szeverényi und L.J.Simándi
Inorg. Chem. Acta 44, L 107 (1980)
- 29) S.Németh und L.J. Simándi
J.Mol. Catal. 14, 87 (1982)
- 30) G.N.Schrauzer
Angew.Chem. 14, 465 (1965)
- 31) G.N.Schrauzer und R.J.Windgassen
Chem.Ber. 99, 602 (1966)

- 32) G.N.Schrauzer und L.P. Lee
J.Amer.Chem.Coc. 92, 1551 (1970)
- 33) H.Kropf und D.J.Witt
Z.Physik.Chem.N.F. 76, 331 (1971)
- 34) W. Hanke
Z.Chem. 6, 69 (1966)
- 35) F.H.Moser und A.L.Thomas
"Phtalocyanine Compounds"
Amer.Chem.Soc., Monograph No.157, Washington D.C.,1964
- 36) A.B.P. Lever
Adv.Inorg.Chem.Radiochem. 7, 27 (1965)
- 37) H.G.Drickamer und C.W.Frank
Electronic Transitions and the High Pressure
Chemistry and Physics of Solids
Chapman and Hall, London (1973)

37 - 1 S. 72 f
37 - 2 S. 61 f
37 - 3 S. 92 f
- 38) C.Naccache und Y.Ben Taarit
in: Proc. Fith Int.Conf. on Zeolites (Ed.L.V.C.Rees)
Heyden 1980, S. 592
- 39) J. Fraissard
Stud.Surf.Sci.Catal. 5, 343 (1980)
- 40) P.Gombás
Handbuch der Physik Bd 36 (Atome II)
Springer Verl., Berlin (1956) S. 215
- 41) P.J.Plath
Dissertation, Berlin 1972
- 42) G.Gliemann und P.J.Plath
Theoret. Chim. Acta 27, 153 (1972)
- 43) J.C.Zahner und H.G.Drickamer
J.Chem.Phys. 33, 1625 (1960)
- 44) H.W.Davis
J.Res.Nat.Bur.Stand. 72 A, 149 (1968)
- 45) E.C.Haß
Dissertation, Bremen (1979)
- 46) E.C.Haß, P.J.Plath und H.Weigel
Leitz Mitt. Wiss. und Technik 7, 220 (1980)

- 47) G.J.Buist
in: Standards in Absorption Spectrometry (Ed.C.Burgess and A.Knowles) Chapman and Hall, London Vol.I, S. 94 (1981)
- 48) E.C.Haß, P.J.Plath und H.Weigel
J.Mol. Catalysis, im Druck
- 49) C.E.Weir, A.Van Valkenburg und E.R.Lippincott
in: Modern Very High Pressure Techniques (Hrsg: R.H. Wentorf, jr.) Butterworth, London (1962), S.51
- 50) A.Van Valkenburg
in: High Pressure Measurements (Hrsg: A.A.Giardini und Lloyd), Butterworth, Washington (1963)
- 51) L.S.Whatley und A.Van Valkenburg
in: Advances in High Pressure Research, Vol.1 (Hrsg: R.S.Bradley) Academic Press, London und New York (1966), S. 327
- 52) R.Kleinschmidt
Dissertation, Berlin 1977
- 53) E.R.Lippincott, F.E.Welsh und C.E.Weir
Analytical Chem. 33, 137 (1961)
- 54) C.Postmus, K.Nakamoto und J.Ferraro
Inorg. Chem. 6, 2194 (1967)
- 55) N.T.Mc Devitt, R.E.Witkowski und W.G.Fateley
XIII Colloq. Spectros. Int., Ottawa
in: Adam Hilger Ltd. London (1968), S. 205
- 56) D.M.Adams, S.J.Payne und K.Martin
Appl. Spectr. 27, 377 (1973)
- 57) R.H.Herber und J.C.Spijkerman
J.Chem. Phys. 42, 4312 (1965)
- 58) G.Piermarini und C.E.Weir
J.Res.Nat.Bur. Standards Vol 66 A (1962)
- 59) M.Seal
Proc. Royal Society 248 A, 379 (1958)
- 60) M.Seal und H.Wasmund
Diamond Research (1969)
- 61) E.N. Bunting und A. Van Valkenburg
Am. Mineral. 43, 102 (1958)
- 62) R.A.Fitch, T.E. Slykhouse und H.G. Drickamer
J. opt. Soc. Amer. 47, 1015 (1957)
- 63) H.C.Duecker und E.R.Lippincott
Science 146, 1295 (1964)

- 64) J. Ciric
Science 155, 373 (1957)
- 65) J.F. Charnell
J.Cryst. Growth 8, 291 (1971)
- 66) P.E.Riley, K.Seff und D.P.Shoemaker
J.Phys. Chem. 76, 2593 (1972)
- 67) D.M. Ruthven, A.M.Graham und A.Vavlitis
in: "Proc. Fith Int. Conf. on Zeolites" (Ed.L.V.C.Rees)
Heyden 1980, S. 535
- 68) S.P. Zhdanov
Adv. Chem.Ser. 101, 20 (1971)
- 69) E.M. Flanigan
Adv. Chem.Ser. 121, 119 (1973)
- 70) H. Kacirek und H. Lechert
J. Phys. Chem. 79, 1589 (1975)
J. Phys. Chem. 80, 1291 (1976)
- 71) R.M.Barrer
Zeolites 1, 130 (1981)
- 72) L.D.Rollmann
Adv. Chem. Ser. 173, 387 (1978)
- 73) L.B. Sand
in "Proc. Fith Int. Conf. on Zeolites (Ed. L.V.C.Rees)
Heyden 1980, S. 1
- 74) S.P. Zhdanov und N.N.Samulevich
in: "Proc. Fith Int. Conf. on Zeolites (Ed.L.V.C.Rees)
Heyden 1980, S. 75
- 75) A.Culfaz und L.B.Sand
Adv. Chem.Ser. 121, 140 (1973)
- 76) A.Hein
Z.Anorg. Chem. 269, 67 (1952)
- 77) T.J.Weeks und D.E. Passoja
Clays and Clay Minerals 25, 211 (1977)
- 78) R.von Ballmoos und W.M. Meier
Nature 289, 782 (1981)
- 79) W. Loewenstein
Amer. Mineralogist 39, 92 (1954)
- 80) L.Janowski und K.-H. Bergk
Z. Chem. 8, 277 (1982)

- 81) B.Wichterlova, P.Jiru und A.Curinova
Z.phys. Chem. (F/a.M.) 88, 80 (1974)
- 82) P.J. Hutta und J.H. Lunsford
J.Chem. Phys. 10, 4716 (1977)
- 83) K.Klier, R. Kellerman und P.J. Hutta
J.Chem. Phys. 10, 4224 (1974)
- 84) H.Praliaud und G. Goudurier
J.Chem. Sec., Faraday Trans. 1, 75, 2601 (1979)
- 85) M.A. Heilbron und J.C. Vickerman
J.Catal. 33, 434 (1974)
- 86) K. Klier
J.Amer.Chem. Soc. 91, 5392 (1969)
- 87) L. Kubelkova und B.Wichterlova
Coll.Czechoslow. Commun. 42, 2033 (1977)
- 88) H.Hoser, S.Kryzanowski und F.Trifiro
J.Chem.Soc., Faraday Trans. 1,71, 665 (1975)
- 89) E.C.Haß und P.J.Plath
J.Mol. Catal., 14, 35 (1982)
- 90) E.Garbowski, Y.Kodratotoff, M.-V.Mathieu und B.Imelik
J.Chim.Phys. 69, 1386 (1972)
- 91) D.Olivier, M.Richard, M.Che., F.Bozon-Verduraz und
R.B. Clarkson
J.Phys. Chem. 84, 420 (1980)
- 92) Y.Sendoda, Y.Ono und T.Keii
J.Catal. 39, 357 (1975)
- 93) J.M.Jablonski, J.Mulak und W.Romanowski
J.Catal. 47, 147 (1977)
- 94) T.Halachev, E.Proynov, Neshev, A.Andreev, D.Shopov,
N.Jaeger und P.Plath
Z.Phys. Chemie (Leipzig) 263, 897 (1982)
- 95) P. Gallezot und B.Imelik
J.Chem. Phys. 71, 155 (1974)
- 96) P.Gallezot und B. Imelik
J.Phys. Chem. 77, 652 (1973)
- 97) J.V.Smith
Adv. Chem. Ser. 101, 171 (1971)
- 98) H. Schrübbers
Dissertation, Bremen 1983
- 99) C.Naccache und Y.Ben Taarit
Acta Physica et Chemica, nova series 24, 23 (1978)
- 100) J.H.Lunsford, P.J.Hutta, M.J.Lin und K.A.Windhorst
Inorg. Chem. 17, 606 (1978)

- 101) D.N. Stamires,
J.Chem. Phys. 36, 3174 (1962)
Zitiert nach Brück (2-5)
- 102) C.K. Jørgensen
Acta Chem.Scand 9, 1362 (1955)
- 103) F.A.Cotton und G.Wilkinson
"Anorganische Chemie", Verlag Chemie (Weinheim, 1974) S.951
- 104) W.Haberditzl
"Quantenchemie 4" Dt.Verlag d.Wiss. (Berlin 1979)
- 105) H.L.Schläfer und G.Gliemann
"Einführung in die Ligandenfeldtheorie" (1967),Frankfurt a.M.
 - 105 - 1 S. 86
 - 105 - 2 S. 85
 - 105 - 3 S. 99 ff
 - 105 - 4 S. 89 ff
 - 105 - 5 S.167
 - 105 - 6 S.500 ff
- 106) H.Hartmann und H.Fischer-Wasels
Z.Phys.Chem. (N.F.) 4, 297 (1955)
- 107) C.A. Beevers und H. Lipson
Z.Krist. 83, 123 (1932)
- 108) T.C.Downie, W.Harrison, E.S.Raper und M.A. Hepworth
Acta Cryst. 27, 706 (1971)
- 109) J.Mizuno
J.Phys. Soc. (Japan) 16, 1574 (1961)
- 110) G.Maki
J.Chem. Phys. 28, 651 (1958)
- 111) O.G. Holmes und D.S. Mc Clure
J.Chem. Phys. 26, 1686 (1957)
- 112) C.Furlani
Z.Phys. Chem. (N.F.) 10, 291 (1957)
- 113) H.Hartmann und H.M ller
Discuss.Faraday Soc. 26, 49 (1958)
- 114) J.M.Stewart, E.C.Lingafelter und J.D.Breazeale
Acta Cryst. 14, 888 (1961)
- 115) G.Maki
J.Chem. Phys. 29, 162 (1958)
- 116) J.Ferguson
J.Chem. Phys. 34, 611 (1961)

- 117) L.Sacconi
in: Transition Metal Chemistry (Ed.L.Carlin) 4, 199 (1968)
- 118) R.Nowak
Diplomarbeit 1979, Universität Bremen
- 119) A.Andreev, D.Shapov, E.C.Haß, N.J.Jaeger, R.Nowak und P.J.Plath
IV Intern.Symp. on Heterog.Catal. (1979); Commun. Dept.
Chem.Bulgar. Acad.Sci. (Sofia); 13, 1 (1980) 118
- 120) A.D.Liehr und C.J. Ballhausen
Ann.Phys. 2, 134 (1959)
- 121) C.Furlani und G.Morpugo
Z.Phys. Chem. (N.F.) 28, 93 (1961)
- 122) D.M.Gruen und R.L.Mc Beth
J.Phys. Chem. 63, 393 (1959)
- 123) C.Furlani und G.Sartori
J.Inorg. Nucl. Chem. 8, 127 (1958)
- 124) F.A. Cotton und E.Bannister
J.Chem. Soc. 1873 (1960)
- 125) J.T.Donoghue und R.S.Drago
Inorg. Chem. 2, 572 (1963)
- 126) A.Weiss und H.Witte
"Magnetochemie" Verlag Chemie (Weinheim 1973), S. 159
- 127) H.A.Weakliem und D.S. Mc Clure
J.Appl. Phys. 33 (Suppl.), 347 (1962)
- 128) J.Dunitz und L.E.Orgel
J.Phys. Chem. Solids 3, 318 (1957)
zitiert nach:
C.K. Jørgensen
Mol.Phys. 1, 410 (1958)
- 129) J.T.Donoghue und R.S. Drago
Inorg. Chem. 1, 866 (1962)
- 130) R.S.Nyholm
J.Inorg. Nucl. Chem. 8, 401 (1958)
- 131) F.A.Cotton und D.M.L. Goodgame
J.Amer. Chem. Soc. 82, 5771 (1960)
- 132) G.P.Smith, C.H.Lile und T.R.Griffiths
J.Amer. Chem. Soc. 86, 4796 (1964)
- 133) D.M.L.Goodgame, M. Goodgame und F.A.Cotton
J.Amer. Chem. Soc. 83, 4161 (1961)

- 134) F.A.Cotton, D.M.L. Goodgame und M. Goodgame
J.Amer. Chem. Soc. 83, 4690 (1961)
- 135) B.B.Figgis
"Introduction to Ligand Fields" John Wiley and Sons,
Inc (1966)
135 - 1 S. 274 f
135 - 2 S. 209 ff
- 136) L.F.Orgel
J.Chem. Phys. 23, 1004 (1955)
- 137) D.R.Stephens und H.G.Drickamer
J.Chem. Phys. 34, 937 (1961)
- 138) C.K. Jørgensen
Acta Chem. Scand. 8, 1495 (1954)
- 139) R. Pappalardo , D.L.Wood und R.C. Linares (Jr.)
J.Chem. Phys. 35, 2041 (1961)
- 140) C.J. Ballhausen und C.K.Jørgensen
Acta Chem. Scand. 9, 397 (1955)
- 141) J.Ferguson, K.Knox und D.L. Wood
J.Chem. Phys. 39, 881 (1963)
- 142) T.J.Morrison, A.H.Reis, E.Gebert, L.E.Iton, G.D. Stucky
und S.L. Suib
J.Chem. Phys. 11, 6276 (1980)
- 143) F.A. Cotton und R.H. Holm
J.Amer. Chem. Soc. 12, 2979 (1960)
- 144) R.Stahl-Brada und W. Low
Phys. Rev. 113, 775 (1959)
- 145) J. Ferguson
J.Chem. Phys. 40, 3406 (1964)
- 146) J.Brynstead, H.L. Yakel und G.P.Smith
J.Chem. Phys. 45, 4515 (1967)
- 147) A.D.Liehr und C.J.Ballhausen
Phys. Rev. 106, 1161 (1957)
- 148) O.G. Holmes und D.S. Mc Clure
J.Chem. Phys. 46, 4515 (1967)
- 149) D.M. Gruen und R.L. Mc. Beth
Pure and Applied Chemistry 6, 23 (1963)

- 150) C.J. Ballhausen und A.D. Liehr
J. Mol. Spectr. 2, 342 (1958)
Errata, J. Mol. Spectr. 4, 190 (1960)
zitiert nach 149)
- 151) T.A. Egerton, A. Pagan, F.S. Stone und J.C. Vickerman
J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 68, 723 (1972)
- 152) S. Yamada und R. Tsuchida
Bull. Chem. Soc Jap. 27, 156 (1954)
- 153) C.V. Banks und D.W. Barnum
J. Amer. Chem. Soc. 80, 4767 (1958)
- 154) G. Basu, G.M. Cook und R.L. Belford
Inorg. Chem. 3, 1361 (1964)
- 155) B.G. Anex und F.K. Krist
J. Amer. Chem. Soc. 89, 6114 (1967)
- 156) Y. Ohashi, J. Hanazaki und S. Nagakura
Inorg. Chem. 9, 2551 (1970)
- 157) Y. Nishida, M. Kozuka und K. Nakamoto
Inorg. Chim. Acta 34L, 273 (1979)
- 158) H. Diegruber, R. Mösel, P.J. Plath, w. Lubitz und C. Winscom
in: R. Sersale, C. Colella und R. Aiello
"Fifth International Conference on Zeolites/Recent Progress
Reports and Discussion" (Neapel 1980), S. 131
- 159) G. Maki
J. Chem. Phys. 29, 1129 (1958)
- 160) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie
Auflage 1969, Nr. 57, Nickel, Teil C, Lieferung 2, S. 57
- 161) L.L. Ingraham
Acta Chem. Scand. 20, 283 (1966)
- 162) C. Weir, S. Block und G. Piermarini
J. Res. Nat. Bur. Stand. 69C, 275 (1965)
- 163) C.J. Ballhausen und A.D. Liehr
J. Amer. Chem. Soc. 81, 538 (1959)
- 164) R.W. Asmussen und O. Bostrup
Acta Chem. Scand 11, 1097 (1957)
- 165) O. Bostrup und C.K. Jørgensen
Acta Chem. Scand. 11, 1223 (1957)
- 166) H.B. Gray und C.J. Ballhausen
J. Amer. Chem. Soc. 85, 260 (1963)

- 167) A. Jourdan
Diplomarbeit, Bremen 1983
- 168) P.W. Selwood
Magnetochemistry
Interscience Publ. Inc., S.78 (1956)
- 169) H. Bremer, R. Schödel, F.Vogt, A.M. Rubinstein, A.A.Slinkin
und G.A. Fedorovskaja
Z. Chem. 13, 350 (1973)
- 170) J. Strutz, H. Diegruber, N. Jaeger und R. Möselers
Zeolites 3, 102 (1983)
- 171) J. Császár und K. Fügedi
Acta Chim. Hung. Tomus 32, 458 (1962)
- 172) L.H.Pignolet, W.DeW. Horrocks (Jr.) und R.H.Holm
J.Amer. Chem. Soc. 92, 1855 (1970)
- 173) W.C. Hamilton
Acta Cryst. 14, 95 (1961)
- 174) P.Gallezot, Y.Ben Taarit und B.Imelik
21, 2556 (1973)
- 175) P.A. Jacobs
Stud. Surf. Sci. Catal. 12, 71 (1982)
- 176) H. Diegruber und P.J. Plath
in: Adsorption of Hydrocarbons in Microporous Adsorbents II
Eberswalde (GDR), S. 128 (1982)
- 177) Chemical Abstracts
(1956), 5343
- 178) W. Jost
Diffusion in Solids, Liquids, Gases
Academic Press. Inc. Publ. New York (1960), S.45
- 179) K.Klose
Dissertation, Berlin 1973
- 180) J. Kärger und H. Pfeifer
Wissenschaft und Fortschritt, 29, 344 (1979)
- 181) C.J. Winscom, W. Lubitz, H. Diegruber und R. Möselers
Stud. Surf. Sci. Catal. 12, 15 (1982)
- 182) W. Lubitz, C.Winscom, H. Diegruber und R. Möselers
in Vorbereitung
- 183) M. Baumgarten
persönliche Mitteilung
- 184) Y. Nishida und S. Kida
Coord. Chem. Rev. 27, 275 (1979)

- 185) C. Daul, C.W. Schl pfer und A.Zelewsky
Strukture and Bonding 36, 129 (1979)
- 186) M.A. Hitchman
Inorg. Chem. 8, 1985 (1977)
- 187) H. Diegruber und P.J. Plath
Stud. Surf. Sci. Catal. 12, 23 (1982)
- 188) E.R.Menzel, W.R.Vincent, D.K.Johnson, G.L.Seebach
und J.R. Wasson
Inorg. Chem. 10, 2469 (1974)
- 189) A. Flamini, L.Sestilli und C. Furlani
Inorg. Chim. Acta 5, 241 (1971)
- 190) G.T. Kerr
J. Phys. Chem. 72, 2594 (1968)
- 191) L. Meites
An Introduction to Chemical Equilibrium and Kinetis
Pergamon Series in Analytical Chemistry Vol. 1, S.514 (1981)
- 192) N.G. Vannerberg
Acta Crystallogr. 18, 449 (1956)
- 193) G. Henrici-Oliv  und S. Oliv 
Angew. Chem. 86, 1 (1974)
- 194) G. De Alti, V. Galasso und A. Bigotto
4, 267 (1970)
- 195) L.J. Simandi, S. Nemeth und E. Budo-Zahonyi
Inorg. Chim. Acta 45, L 143 (1980)
- 196) G.N. Schrauzer, L.P. Lee und J.W. Sibert
J.Amer. Chem. Soc. 92, 2997 (1970)
- 197) G. Bullen
Acta Cryst. 12, 703 (1959)
- 198) J.D.Mikheikin, G.M. Zhidomirov und V.B.Kazanski
Russ. Chem.Rev. 41, 468 (1972)
- 199) R.D.Jones, D.A.Summerville und F.Basolo
Chem.Rev. 79, 139 (1979)
- 200) L.Edwards und M.Gouterman
J. Molec. Spectry. 33, 292 (1970)
- 201) J.H.Sharp und M.Abkowitz
J.Phys. Chem. 77, 477 (1973)
- 202) L.E. Lyons, J.R. Walsh und J.W. White
J.Chem. Soc. 167 (1960)

- 203) L.K.Lee, N.H.Sabelli und P.R. Le Breton
J.Phys. Chem. 86, 3926 (1982)
- 204) M. Goutermann
J. Molec, Spectry 6, 138 (1961)
- 205) H.Kuhn
Chimia 15, 53 (1961)
- 206) U.Ahrens und H.Kuhn
Z.Phys. Chem. (N.F.) 37, 1 (1963)
- 207) D.L.Ledson und M.V.Twigg
Inorg. Chim. Acta 13, 43 (1975)
- 208) J.M.Robertson und J.Woodward
J.Chem. Soc. 219 (1937)
- 209) J.M. Robertson und J.Woodward
J.Chem.Soc. 36 (1940)
- 210) E.A.Lucia und F.D. Verderame
J.Chem.Phys. 48, 2674 (1968)
- 211) P.E.Fielding und A.G.Mackay
Austral.J.Chem. 17, 750 (1964)
- 212) A.S. Davydov
Theory of Molecular Excitons
Mc Graw-Hill Book Co., New York 1962
zitiert nach Lucia et al (210)
- 213) B.M. Riggleman und H.G. Drickamer
J.Chem. Phys. 35, 1343 (1961)
- 214) D.C. Grenoble und H.G.Drickamer
J.Chem.Phys. 55, 1624 (1971)
- 215) H.Kuhn
Hel.Chim. Acta 34, 2371 (1951)
- 216) H.Kuhn
Fortschr.Chem. organ. Naturstoffe 16, 169 (1958)
- 217) H.Kuhn
Fortschr. Chem.organ. Naturstoffe 17, 445 (1959)
- 218) H.D.Försterling und H.Kuhn
Chimia 19, 322 (1965)
- 219) A.Zikkely, G.Dreizler, H.D.Försterling, H.Kuhn,
J.Sondermann, P.Tillmann und J.Wiegand
Z.Naturf. 24a, 1821 (1969)

